



日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 2月20日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第038207号

出願人

Applicant(s):

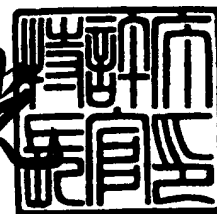
日本電気株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

1998年 3月20日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



【書類名】 特許願

【整理番号】 34802973

【提出日】 平成10年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039
G03F 7/004
G03F 7/028

【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 中野 嘉一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 前田 勝美

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 岩佐 繁之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

 【氏名】 長谷川 悦雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

 【代表者】 金子 尚志

【代理人】

 【識別番号】 100082935

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 京本 直樹

【電話番号】 03-3454-1111

【選任した代理人】

【識別番号】 100082924

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 修一

【電話番号】 03-3454-1111

【選任した代理人】

【識別番号】 100085268

【弁理士】

【氏名又は名称】 河合 信明

【電話番号】 03-3454-1111

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第 52678号

【出願日】 平成 9年 3月 7日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008279

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9115699

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

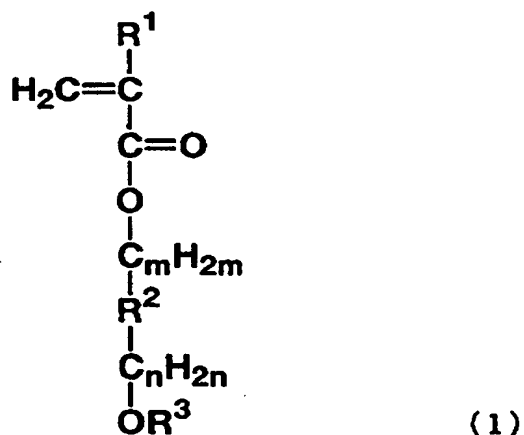
【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一般式（1）で示されるモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が 75 から 99.8 重量部であり、光酸発生剤が 0.2 から 2.5 重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 1】

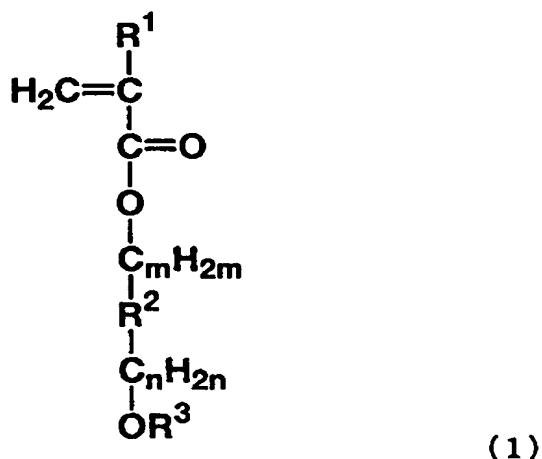


（上式において、 R^1 は水素原子あるいはメチル基、 R^2 は炭素数 7 から 22 の有橋環式炭化水素基、 m 、 n は 0 または 1、 R^3 は水素、メチル基あるいはアセチル基を表す。）

【請求項 2】

少なくとも一般式（1）で示されるモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤と、酸が存在することによって架橋反応を起こす架橋性化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が 50 から 98.8 重量部、光酸発生剤が 0.2 から 2.5 重量部、架橋性化合物が 1 から 4.0 重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 2】

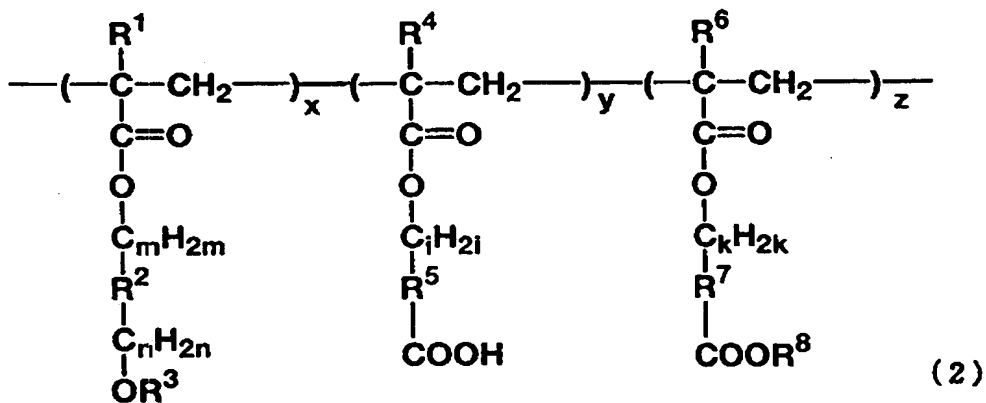


(上式において、 R^1 は水素原子あるいはメチル基、 R^2 は炭素数 7 から 22 の有橋環式炭化水素基、 m 、 n は 0 または 1、 R^3 は水素、メチル基あるいはアセチル基を表す。)

【請求項 3】

少なくとも一般式 (2) で示される重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が 75 から 99.8 重量部であり、光酸発生剤が 0.2 から 2.5 重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 3】



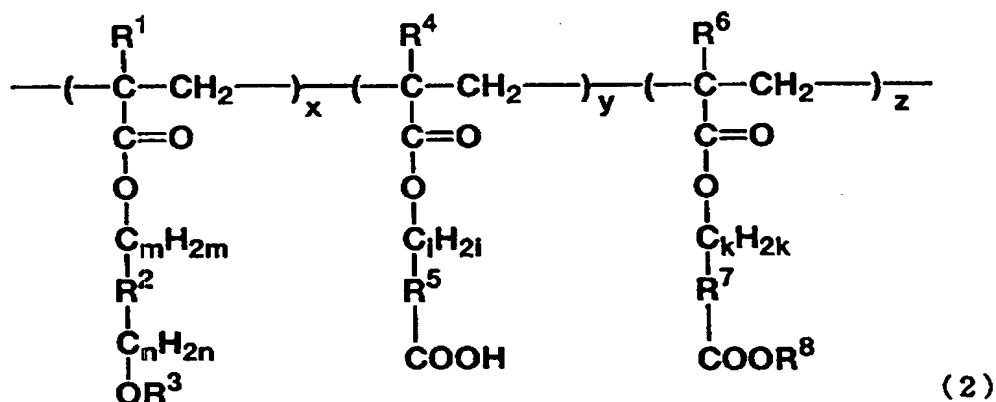
(上式において、 R^1 、 R^4 、 R^6 はそれぞれ水素原子あるいはメチル基、 R^2 、 R^5 、 R^7 はそれぞれ炭素数 7 から 22 の有橋環式炭化水素基、 R^3 は水素、

メチル基あるいはアセチル基、 R^8 は酸により分解する基、 m 、 n 、 i はそれぞれ 0 または 1、 $x + y + z = 1$ 、 x は 0.05 から 0.75、 y は 0 から 0.8、 z は 0 から 0.6 を表す。また重合体の重量平均分子量は 1,000 から 50,000 である。)

【請求項 4】

少なくとも一般式 (2) で示される重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤と、酸が存在することによって架橋反応を起こす架橋性化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、組成物中の含有率は、樹脂が 50 から 98.8 重量部、光酸発生剤が 0.2 から 2.5 重量部、架橋性化合物が 1 から 40 重量部であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化 4】



(上式において、 R^1 、 R^4 、 R^6 はそれぞれ水素原子あるいはメチル基、 R^2 、 R^5 、 R^7 はそれぞれ炭素数 7 から 22 の有橋環式炭化水素基、 R^3 は水素、メチル基あるいはアセチル基、 R^8 は酸により分解する基、 m 、 n 、 i はそれぞれ 0 または 1、 $x + y + z = 1$ 、 x は 0.05 から 0.75、 y は 0 から 0.8、 z は 0 から 0.6 を表す。また重合体の重量平均分子量は 1,000 から 50,000 である。)

【請求項 5】

活性光線を照射した部位が現像液に溶けることでポジ型パターンを形成することを特徴とする請求項 1 または 3 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

活性光線を照射した部位が現像液に不溶化することでネガ型パターンを形成することを特徴とする請求項 2 または 4 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布し、加熱した後で活性光線にて露光し、次いで加熱処理をおこなった後に現像し、パターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】

前記の露光をする際に用いる露光光に波長 248nm 以下の光を用いることを特徴とする請求項 7 記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

前記露光光が ArF エキシマレーザであることを特徴とする請求項 8 記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

前記現像をする際に用いる現像液にアルカリ性の水溶液を用いることを特徴とする請求項 7 から 9 のいずれかに記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製造プロセスにおけるフォトリソグラフィ工程に関し、紫外線、遠紫外線、電子線、イオンビーム、X線などの活性光線を用いたリソグラフィに好適なパターン形成材料およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）に代表される各種半導体デバイスの製造においては、デバイスの高密度、高集積化への要求がますます高まっており、これらの要求を満たすにはパターンの微細化が必須となってきた。このためフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。

【0003】

パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化がある。現在256MビットDRAM（最少加工寸法が $0.25\mu\text{m}$ 以下）の量産プロセスには、従来用いられてきた露光光源である水銀灯のi線（波長 $=365\text{nm}$ ）に替わり、より短波長のKrFエキシマレーザ（波長 248nm ）が導入される見込みである。しかし、さらに微細な加工が要求される集積度1G（加工寸法が $0.2\mu\text{m}$ 以下）以上のDRAM製造には、さらなる短波長の光源が必要とされており、現在では特にArFエキシマレーザ（波長 193nm ）をフォトリソグラフィ技術が盛んに研究されている。

【0004】

このとき微細加工に用いられるパターン形成材料であるレジスト材料には、加工寸法の微細化に対応する高解像性に加え、高感度化の要求も高まってきている。これは露光装置におけるレンズなどの光学材料へのダメージを緩和するため、比較的低露光量で所望のパターンを形成する必要があるからである。加えて、特にエキシマレーザのような露光源を用いる場合は、レーザ発振の原料であるガスの寿命が短いこと、レーザ装置自体が高価であるなどなどから、レーザのコストパフォーマンスの向上を満たす必要があるためである。

【0005】

レジストの高感度化の方法として、感光剤として活性光線による露光により酸を発生させる光カチオン発生剤などの光酸発生剤を用いた化学増幅型レジストがよく知られている。たとえば、特公平2-27660号公報には、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートとポリ（p-ターシャルブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン）の組み合わせからなるレジストが記載されている。化学増幅型レジストの特徴は、含有成分である、光照射により酸を発生させる物質である光酸発生剤が生成するプロトン酸を、露光後の加熱処理によりレジスト固相内を移動させ、当該酸によりレジスト樹脂などの化学変化を触媒反応的に数百倍～数千倍にも増幅させることである。このようにして光反応効率（一光子あたりの反応）が1未満の従来のレジストに比べて飛躍的な高感度化を達成している。現在では開発されるレジストの大半が化学増幅型であり、露光光

源の短波長化に対応した高感度材料の開発には、化学増幅機構の採用が必須となっている。

【0006】

220 nm以下の短波長のエキシマレーザを露光光とするリソグラフィーの場合、微細パターンを形成するためのレジスト（感光性樹脂組成物）には従来の材料では満足できない新たな特性が要求される。即ち、樹脂成分に関しては、220 nm以下の露光光に対する高透明性とエッチング耐性である。

【0007】

KrFエキシマレーザ（248 nm）より長波長の露光光を用いる従来のリソグラフィーにおいては、感光性樹脂組成物の樹脂成分はノボラック樹脂あるいはポリ（p-ビニルフェノール）などの構造単位中に芳香環を有する樹脂が利用されており、この芳香環のドライエッチング耐性により樹脂のエッチング耐性を維持できた。しかし、220 nm以下の波長については芳香環による光吸収が極めて強く、このためこれら従来樹脂をそのまま220 nm以下の短波長光には適用できない（即ち、レジストも表面で大部分の露光光が吸収され、露光光が基板まで達しないため微細なレジストパターン形成が出来ない。〔笹子ら、“ArFエキシマレーザリソグラフィ（3）—レジスト評価—”、第35回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1p-K-4（1989）〕）。従って、芳香環を含まず且つエッチング耐性を有する樹脂材料が切望されている。

【0008】

193 nmに対し透明性を持ち、なおかつドライエッチング耐性を持つ高分子化合物として、脂環族高分子であるアダマンチルメタクリレート単位を持つ共重合体〔S. タケチ（S. Takechi）ら、ジャーナルオブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Photopolymer Science and Technology）、5巻（3号）、439頁～446頁（1992年）、および特開平5-265212号公報〕、ポリ（ノルボルニルメタクリレート）〔M. エンドー（M. Endo）ら、プロシーディングス・オブ・アイ・イー・ディー・エム（Proceedings of IEDM）、CA14-18、サン・フランシスコ（1992）〕、ある

いはポリ（イソボルニルメタクリレート）単位を持つ共重合体〔G. M. ウォラフ（G. M. Wallraff）ら、ジャーナル・オブ・ヴァキュームサイエンス・アンド・テクノロジー（Journal of Vacuum Science and Technology）、B11巻（6号）、2783頁～2788頁（1993年）〕、およびポリ（メンチルメタクリレート）単位を持つ共重合体〔特開平8-82925号公報〕などが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これら公知の技術はドライエッチング耐性の由来となる脂環基（アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、メンチル基）残基単位中に露光前後での溶解度差を発現しうる残基を有していないため、例えばターシャルブチルメタクリレートや、テトラヒドロピラニルメタクリレートなどの溶解度差を発揮しうるモノマー（メタクリル酸単位のカルボキシル基を保護したモノマー）との共重合体とすることにより初めてレジストの樹脂成分として利用できる。しかしパターンニングにはモノマーが30から50モル%程度含有させることが必要であり、結果として（モノマー単位のドライエッチング耐性が著しく低い）、脂環基骨格によるドライエッチング耐性効果が著しく低下するため実用性に乏しい。

【0010】

さらには、これら脂環アルキル基を持つ重合体は高分子化合物中の脂環基、及び保護基（極性変換基）が疎水性であるため、一般的に疎水性が高い。このため、これらの高分子化合物により形成した薄膜はシリコン基板との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性良く形成することは困難であった。即ち、従来レジストに多用されてきたノボラック樹脂と異なり極性部位を含有しないため、シリコン基板に対する密着性が悪い。更に、アルカリ性現像水溶液に対する溶解性が低いため、低感度であり、更に現像液に残渣（スカム）が出やすいという欠点を持つ。

【0011】

上記に述べた問題を解決すべく、発明者らは既に、220nm以下の光に対する光透明性が高く、高ドライエッチング耐性を示し、かつ露光前後の溶解度差を

発揮しうるポリマーおよびそれを用いた感光性樹脂組成物を開発した（特開平8-259626号公報）。すなわちドライエッチング耐性の由来となる脂環基に極性の高いカルボキシル基を結合せしめ、ポリマーの極性、親水性を補完、向上させた。その結果、前記公報により開示した樹脂組成物は、高い透明性（膜厚1ミクロンあたり70%以上の透過率）、高いドライエッチング耐性（ポリ（ビニルフェノール）ベースのKrF露光用化学増幅型ポジ型レジストと同等）、およびシリコン基板への良好な密着性と、半導体製造工程において使用される現像液である、アルカリ性水溶液（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%含有水溶液、たとえば東京応化工業製NMD-3）への良好な溶解性を示した。またさらにArFエキシマレーザ試作露光機（（株）ニコン製、レンズ開口数0.6）を用いて、0.16ミクロンのライン/スペースパターンを解像した[K. マエダ（K. Maeda）ら、プロシーディングス・オブ・SPIE（Proceedings of SPIE）、第2724巻、377頁～385頁]。

【0012】

しかしながら発明者らが前記公報（特開平8-259626号公報）により開示した樹脂組成物のいずれも、樹脂中に存在するカルボキシル基に由来する高い極性のため、高解像性が得られる反面アルカリ水溶液の現像液に対しポリ（ビニルフェノール）樹脂よりも速やかに溶解してしまうという問題があった。結果として、未露光部における現像液への耐性が弱いため膜減りが起こり、微細パターンの再現性が低下し、ひいては形状の劣化が見られた。このためアルカリ性水溶液現像液を用いるときに、通常濃度以下に希釈して用いる必要があった。またこのとき、未露光部の所望現像液への耐性を得ようとするならば、化学増幅レジストにおける極性変換基であるターシャールブチル基やテトラヒドロピラニル基などのカルボン酸を保護する保護基の保護率を上げることで未露光部の現像液耐性が得られるが、そのときには結果としてポリマーの極性をおとしめるため密着性が損なわれ、またパターン形状が劣化するなどの問題点が派生した。すなわち上記問題点は、特開平8-259626号公報において開示したポリマーがレジストとして解像度を発揮する保護率においては、現行プロセスで多用されている濃度

の現像液（2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に対して十分な溶解抑制能と、密着性を発揮できない点にあった。

【0013】

【課題を解決するための手段】

発明者は、上記課題は以下に開示する新規な化合物を構成単位として含有する共重合体により解決されることを見出し本発明に至った。

【0014】

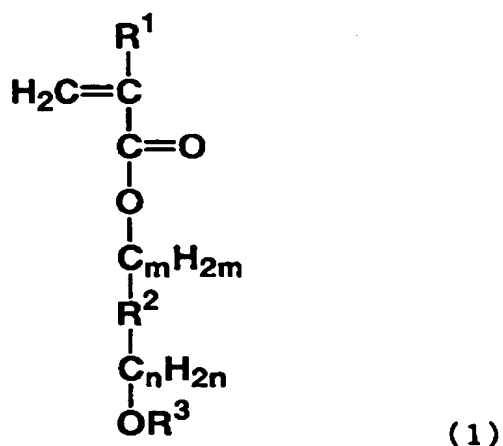
すなわち220nm光に対する透明性とエッチング耐性の付与のために脂環式炭化水素残基を導入し、さらにその脂環式基にカルボキシル基より極性の低い極性基である水酸基、メトキシ基およびアセチルオキシ基を導入したモノマーを用いた重合体を用いることにより、先に述べた欠点を克服することができた。

【0015】

即ち、本発明は一般式（1）で示されるモノマーと他の重合性化合物とを共重合させて成ることを特徴とする重合体と、露光により酸を発生する光酸発生剤を含有する感光性樹脂組成物を提供する。

【0016】

【化5】



【0017】

（上式において、 R^1 は水素原子あるいはメチル基、 R^2 は炭素数7から22の有橋環式炭化水素基（具体的には、表1に示すようなトリシクロ[5.2.1.

$0^{2,6}$] デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、
 イソボルナンジイル基、テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン
 ジイル基、メチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカンジイ
 ル基、2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン
 ジイル基、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ド
 デカンジイル基、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2,5}$. $1^{7,10}$] ドデカン
 ジイル基、ヘキサシクロ [6. 6. 1. $1^{3,6}$. $1^{10,13}$. $0^{2,7}$. $0^{9,14}$] ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ [8. 8. $1^{2,9}$. $1^{4,7}$.
 $1^{11,18}$. $1^{13,16}$. 0. $0^{3,8}$. $0^{12,17}$] ドコサンジイル基、アダマンタン
 ジイル基、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 R^3
 は水素、メチル基あるいはアセチル基、m、nは0または1を表す。)

【0018】

【表 1】

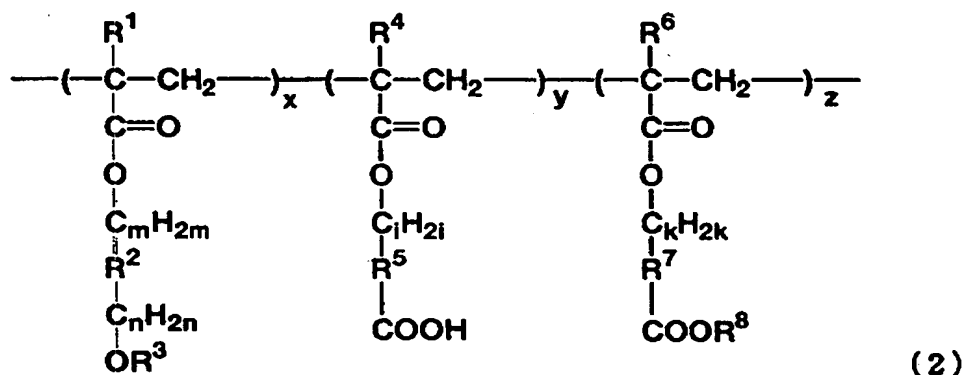
| 基の名称 | 基の構造 |
|---|------|
| ノルボルナンジイル基 | |
| メチルノルボルナンジイル基 | |
| イソボルナンジイル基 | |
| トリシクロ [5.2.1.0 ^{2,6}] デカンジイル基 | |
| テトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基 | |
| メチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル基 | |
| 2,7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル | |
| 2,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル | |
| 11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.1 ^{2,5} .1 ^{7,10}] ドデカンジイル | |
| ヘキサシクロ [6.6.1.1 ^{3,6} .1 ^{10,13} .0 ^{2,7} .0 ^{9,14}] ヘプタデカンジイル基 | |
| オクタシクロ [8.8.1 ^{2,9} .1 ^{4,7} .1 ^{11,18} .1 ^{13,16} .0 ^{3,8} .0 ^{12,17}] ドコサンジイル基 | |

【0019】

一般式（１）で示されるビニルモノマーと他の重合性化合物とを共重合させてなる重合体の具体的な例としては、一般式（２）で示されるポリマーが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0020】

【化 6】



【0021】

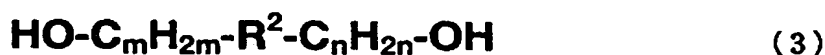
(上式において、 R^1 、 R^4 、 R^6 はそれぞれ水素原子あるいはメチル基、 R^2 、 R^5 、 R^7 はそれぞれ炭素数 7 から 22 の有橋環式炭化水素基 (具体的には、表 1 に示したようなトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ [8. 8. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0. 0^{3,8}. 0^{12,17}] ドコサンジイル基、アダマンタンジイル基、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 R^7 は酸により分解する基 (具体的には、ターシャリーブチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない)、 R^3 は水素、メチル基あるいはアセチル基、 m 、 n 、 i 、 k はそれぞれ 0 または 1、 $x+y+z=1$ 、 x は 0. 05 から 0. 75、 y は 0 から 0. 8、 z は 0 から 0. 6 を表す。また重合体の重量平均

分子量は1,000から50,000である。)

モノメタクリレートモノオール誘導体あるいはモノアクリレートモノオール誘導体(即ち、一般式(1)の R^1 が水素原子またはメチル基である化合物)は、例えば以下のような方法で製造できる。即ち、一般式(3)で示されるジオール化合物

【0022】

【化7】



【0023】

(但し、 R^2 は前記に同じ。すなわち炭素数7から22の有橋環式炭化水素基(具体的には、表1に示したようなトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジイル基、ノルボルナンジイル基、メチルノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、2,7-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、2,10-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、1,12-ジメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、オクタシクロ[8.8.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0.0^{3,8}.0^{12,17}]ドコサンジイル基、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。m、nは0または1を表す)をトリエチルアミンあるいはピリジン共存下、例えば脱水テトラヒドロフランあるいは塩化メチレン溶媒中、氷冷下ないし50℃において等モルのメタクリロイルクロリドあるいはアクリロイルクロリドと1~10時間反応させた後、常法に従い処理、精製する事により合成される。

【0024】

一般式(1)で表される単量体、あるいはそれを用いた共重合体の重合反応は

、例えばテトラヒドロフラン溶剤中、不活性ガス（アルゴン、窒素など）雰囲気下、適当なラジカル開始剤（例えばアゾビスイソブチロニトリル、単量体／開始剤の仕込みモル比＝10～200）を加えて50～70℃で0.5～10時間加熱攪拌することにより実施される。

【0025】

本発明の重合体の平均重合度（一般式（2）の n 値）は、10～500であり、より好ましくは10ないし200である。

【0026】

一般式（2）で表される重合体の薄膜（膜厚＝1.0 μm ）のArFエキシマレーザー光（193 nm）の透過率は65～74%と高く、実用的であることを確認した。

【0027】

また、一般式（2）（ R^1 が水素原子、 R^3 がメチル基、 R^2 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメチル、 $a=1$ 、 b と c および $d=0$ ）で表される重合体の薄膜の CF_4 ガス反応性イオンエッチングにおけるエッチング速度は約180 $\text{\AA}/\text{min}$ でありポリ（ p -ビニルフェノール）薄膜に匹敵した。

【0028】

またこの単独重合体はシリコン基板に対し良好な密着性があることを確認した。

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物の基本的な構成要素は、本発明に記載された重合体、光酸発生剤、溶媒である。

【0030】

本発明において使用される光酸発生剤として好ましいものは、300 nm以下、好ましくは220 nm以下の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが望ましく、なおかつ先に示した本発明における重合体等との混合物が有機溶媒に十分に溶解し、かつその溶液がスピンコートなどの製膜法で均一な塗布膜が形成可能なものであれば、いかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、2種以上を混合して用いたり、適当な増感剤と組み合わせて用いてもよい。

【0031】

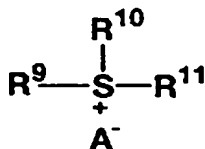
220nm以下の露光光を用いる場合、感光剤（光酸発生剤）の露光光に対する光透明性も樹脂同様に重要な課題であり、特公平2-27660号公報に記載されているトリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートに代表される従来の芳香環を有する光酸発生剤を使用するうえでは含有率を、レジスト膜の透過率が損なわない程度に抑える必要がある。220nm以下の露光光を用いるときに有利な、芳香環を有する化合物より吸収が低く、かつ感度が高い新規な光酸発生剤を発明者らは既に開発した（特願平5-174528号明細書、特願平5-174532号明細書）。

【0032】

使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば、ジャーナル・オブ・ジ・オーガニック・ケミストリー（Journal of the Organic Chemistry）43巻、15号、3055頁～3058頁（1978年）に記載されているJ. V. クリベロ（J. V. Crivello）らのトリフェニルスルホニウム塩誘導体、およびそれに代表される他のオニウム塩（例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩などの化合物）や、2、6-ジニトロベンジルエステル類〔T. X. ニーナン（T. X. Neenan）ら、SPIEプロシーディング、1086巻、2-10頁（1989年）〕、1、2、3-トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン〔タクミ ウエノら、プロシーディング・オブ・PME' 89、講談社、413～424頁（1990年）〕、特開平5-134416号公報で開示されたスルホサクシンイミド、特願平5-174528号明細書、特願平5-174532号明細書で開示された一般式（4）あるいは一般式（5）で表された光酸発生剤である。

【0033】

【化 8】



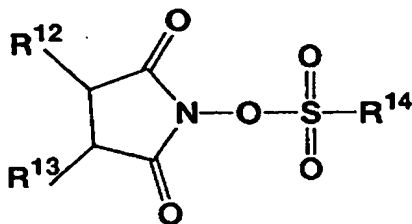
(4)

【0034】

(ただし、 R^9 および R^{10} は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、 R^{11} は直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基、2-オキソ環状アルキル基、あるいは2-オキソ直鎖状または分枝状アルキル基、 A^- は BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、アルキルスルホナート、あるいはアリールスルホナート等の対イオンである。)

【0035】

【化 9】



(5)

【0036】

(ただし、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立して水素、直鎖状、分枝状または環状のアルキル基であり、 R^{14} は直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、またはトリフルオロメチルなどのペルフルオロアルキルに代表されるハロアルキル基である。)

波長が 220 nm 以下の露光光を使用する場合、感光性樹脂組成物の光透過性を高めるには上記の光酸発生剤の内、特に一般式 (4) あるいは一般式 (5) で表される光酸発生剤を使用することがより好ましい。これは、KrFエキシマレーザリソグラフィ用に多用されている光酸発生剤 [例えばクリベロらの上記文献記

載のトリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホナート（以後TPSと略す）は220nm以下の遠紫外線領域で極めて強い光吸収性を有するため、本発明における光酸発生剤として使用するにはその使用量が制限される。ここで、例えばArFエキシマレーザ光の中心波長である193.4nmにおける透過率を比較すると、TPSを全膜重量に対し1.5重量部含有する一般式（2）の塗布膜（膜厚1μm）の透過率は、約40%であり、同様に5.5重量部含有する塗布膜の透過率は約6%であった。これに対し、下記一般式（4）で示したスルホニウム塩誘導体のうち、例えばシクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを含有するポリ（メチルメタクリレート）塗布膜の透過率は、5重量部含有するもので71%、さらに30重量部含有する塗布膜においても55%と高い透過率を示した。また一般式（5）で示す光酸発生剤のうち、例えばN-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナートを5重量部含有する塗布膜では約50%であった。このように一般式（4）、（5）で示した光酸発生剤はいずれも185.5~220nmの遠紫外領域の光吸収が著しく少なく、露光光に対する透明性という点ではArFエキシマレーザリソグラフィ用レジストの構成成分としてさらに好適であることが明らかである。具体的には、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホナート、などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0037】

本発明の感光性樹脂組成物において、光酸発生剤は単独でも用いられるが、2種以上を混合して用いても良い。光酸発生剤の含有率は、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常0.2ないし25重量部、好ましくは1ないし15重量部である。この含有率が0.5重量部未満では本発明の感度が著しく低下

し、パターンの形成が困難である。また25重量部を越えると、均一な塗布膜の形成が困難になり、さらに現像後には残さ（スカム）が発生し易くなるなどの問題が生ずる。また高分子化合物の含有率は、特にポジ型で好適に用いられる組成物では、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常75ないし99.8重量部、好ましくは85ないし99重量部である。また特にネガ型で好適に用いられる組成物の場合では、架橋性の化合物を、それ自身を含む全構成成分100重量部に対して通常1から40重量部、好ましくは5ないし20重量部である。架橋性化合物の含有量については、露光波長での透過率を損なわず、かつ適当な感度で反応が進行する重量範囲を設定すればよい。具体的には3重量部未満であると露光感度は低下し、また40重量部を超えると均一な塗布膜の形成が困難であり、膜の相分離が見られる。さらには透過率が著しく低下し、たとえば193nmにおいては一般的に1ミクロン膜厚換算で20から30%以下の透過率であり、パターン形成が困難である。

【0038】

本発明による感光性樹脂組成物を用いた本発明のパターン形成方法を実施する上で、樹脂の共重合比 $x/y/z$ を適当な値に設定し、かつ添加物を適宜加えることで、ポジ型またはネガ型いずれかのモードを選択することが可能である。ポジ型としては、例えば一般式(2)において x 、 y および z いずれもが0になることなく、たとえば x を0.4、 y を0.3、 z を0.3として、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^6 が水素、 m 、 n 、 i 、 k が0であり、 R^2 、 R^5 および R^7 がテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基である樹脂を用いるとき、光酸発生剤（例えば一般式(4)で示したスルホニウム塩誘導体、例えばシクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート）を適当量（例えば全重量に対し3重量%）加えることで、ポジ型として機能するレジスト材料が得られる。すなわち露光により発生した酸が酸分解性基（ R^8 ）を分解し、樹脂の極性を変換、アルカリ水溶液現像液に溶解可能とし、露光部が溶解することでポジ型として機能する。

【0039】

これに対し、樹脂と光酸発生剤に加えて、酸により架橋反応を引き起こす化合物を添加することでネガ型として機能させることができる。例えば樹脂としては、一般式(2)において z が0であり、たとえば x を0.5、 y を0.5として、 R^1 、 R^3 、 R^4 および R^6 が水素、 m 、 n 、 i 、 k が0であり、 R^2 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジイル基、 R^7 がテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジイル基である樹脂を用いるとき、架橋性化合物として例えばヘキサメトキシメチロールメラミンを全重量に対し10重量%、光酸発生剤として例えば一般式(4)で示したスルホニウム塩誘導体であるシクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを全重量に対し2重量%加えることで、ネガ型として機能するレジスト材料が得られる。すなわち露光により発生した酸がヘキサメトキシメチロールメラミンに作用し、ポリマーとの架橋反応が促進することで露光部の現像液に対する溶解性が低下、不溶化が起こり、かつ未露光部が溶解除去されることでネガ型パターンが得られる。

【0040】

なお、本発明においてネガ型モードを選択する場合、架橋性化合物として好ましいものは、本発明の樹脂と良く混合し、キャスト溶媒として用いる溶媒に溶解し、かつ酸の存在によって本発明の樹脂と速やかに架橋反応を起こす化合物であればいかなる化合物でも良い。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的にはヘキサメトキシメチロールメラミン、メチロール尿素、ジメチル化メチロール尿素、ジエチル化メチロール尿素、ジイソブチル化メチロール尿素、ジ- β -オキソプロピル化メチロール尿素、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(メトキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(エトキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(イソブトキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(β -オキソプロポキシメチル)エチレンユリア、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-4,5-ビス(ヒドロキシ)エチレンユリア、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-4,5-ビス(ヒドロキシ)エチレンユリア、1,3-ビス(メトキシメチル)-4,5-ビス(メトキシ)エチレンユリア、1,3-ビス(

エトキシメチル) -4, 5-ビス (エトキシ) エチレンユリア、1, 3-ビス (イソプロポキシメチル) -4, 5-ビス (イソプロポキシ) エチレンユリア、1, 3-ビス (ターシャルブトキシメチル) -4, 5-ビス (ターシャルブトキシ) エチレンユリア、1, 3-ビス (β -オキソプロポキシメチル) -4, 5-ビス (β -オキソプロポキシ) エチレンユリア、1, 3-ビス (ヒドロキシメチル) -テトラヒドロ-2 (1H) ピリミジノン、ジメチル化1, 3-ビス (ヒドロキシメチル) -テトラヒドロ-2 (1H) ピリミジノン、ジエチル化1, 3-ビス (ヒドロキシメチル) -テトラヒドロ-2 (1H) ピリミジノン、ブチル化1, 3-ビス (ヒドロキシメチル) -テトラヒドロ-2 (1H) ピリミジノンなどの化合物、ならびに、ジメチロールウロン、1, 3-ビス (ヒドロキシメチル) -テトラヒドロ-5-ヒドロキシ-2 (H) ピリミジノン、1, 3, 4, 6-テトラキス (ヒドロキシメチル) グリコールウリル (別名1, 3, 4, 6-テトラキス (ヒドロキシメチル) アセチレンユリア、テトラメチロール化グレオキサゾールジウレイン)、1, 3, 4, 6-テトラキス (ヒドロキシメチル) グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス (メトキシメチル) グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス (エトキシメチル) グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス (イソブトキシメチル) グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス (β -オキソプロポキシメチル) グリコールウリル、あるいはトリス (2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート) などのイソシアヌレート化合物などが挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0041】

また、上記の酸により架橋する化合物は水酸基を持つ化合物に対して高選択的に結合を形成する。すなわち本発明の樹脂において R^3 が水素原子である場合、反応は非常に速やかに進行するため、ネガ型においては R^3 が水素原子である場合、一般式 (2) における x の値がより大きいことが好ましい。

【0042】

また上記のような性質を鑑み、本発明の感光性樹脂組成物中に、少なくとも2個以上の水酸基を持つ化合物を添加することで、活性光線による露光後に、より高密度な架橋構造を得ることができる。たとえば水酸基を持つ有橋環式化合物、

あるいは水酸基を持つ芳香環族化合物などが挙げられる。たとえば、2, 3-ジヒドロキシ5 (6)-ヒドロキシメチルノルボルネン、3, 4, 8, (9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-ヒドロキシ-5 (6)-(1', 2'-ジヒドロキシエチル)ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビスヒドロキシメチルノルボルネンなどの水酸基を持つ有橋環式化合物、およびカテコール類などが添加剤として考えられるが、これらだけに限定されるものではない。

【0043】

一般式(2)で表される本発明の樹脂を用いるとき、共重合比 $x/y/z$ はポリマーの現像液に対する溶解性を考慮して決定することができる。その結果、 x は0.05から0.75、 y と z は同時に0になることは無く、 y は0から0.8、 z は0から0.6の範囲をとることができる。より好ましくは、 x は0.2から0.7、 y は0から0.5、 z は0から0.45である。これら範囲は x の導入比率が溶解速度におよぼす影響を調べることで設定できる。たとえば z が0で、 y に相当する成分がトリシクロデカンジオールモノアクリレート(一般式(2)において、 R^1 、 R^3 が水素、 m 、 n が0、 R^2 がトリシクロデカンジイル基)であり、 z に相当する成分がカルボキシテトラシクロデセン(一般式(2)において、 R^4 が水素、 i が0、 R^5 がテトラシクロドデカンジイル基)であるとき、 x を0から0.75まで導入しても、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)に対する溶解速度は0.7から4ミクロン/秒と、レジストとして十分速やかに溶解する値を示す。しかし、さらに x を0.8とすると溶解速度は 3×10^{-5} ミクロン/秒にまで低下する。このため、 x は0.75までが適当である。

【0044】

本発明にて用いる溶剤として好ましいものは、高分子化合物とアルキルスルホニウム塩等からなる成分が十分に溶解し、かつその溶液がスピンコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、 n -プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n -ブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロ

ピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸 2-メトキシブチル、酢酸 2-エトキシエチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-2-ピロリジノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノール、メチルエチルケトン、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、もちろんこれらだけに限定されるものではない。

【0045】

また本発明の感光性樹脂組成物の「基本的な」構成成分は、上記のアルキルスルホニウム塩化合物、高分子化合物、およびネガ型においては架橋性化合物、溶媒、であるが、必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わない。

【0046】

また、本発明を用いて微細パターンの形成をおこなう場合の現像液としては、本発明で使用する高分子化合物の溶解性に応じて適当な有機溶媒、またはその混合溶媒、あるいは適度な濃度のアルカリ溶液、水溶液またはその混合物を選択すれば良い。使用される有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、そのほか、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノールなどの有機溶剤が挙げられる。また、使用されるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ類や、エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリメチ

ルアミン、トリエチルアミン、などの有機アミン類、そしてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの有機アンモニウム塩などを含む水溶液、または有機溶剤、およびそれらの混合物が挙げられるが、これらだけに限定されるものではない。中でも特に現像液としては、半導体製造プロセスにおいて現像液として広く一般的に用いられている、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いると、本発明の感光性樹脂組成物を用いた本発明の微細パターン形成方法を実施するには好適である。その場合の水溶液濃度は5%以下であれば水による希釈により適切な濃度を設定することが出来る。すなわち5%から0.02%の範囲において本発明の感光性樹脂組成物が本発明のパターン形成方法を実施するうえで速やかに溶解する濃度を設定すればよい。中でも特に、濃度2.38%のものが生産工場での使用実績があり、2.38%が好適な濃度であると思われるが、この濃度だけに限定されるものではない。

【0047】

【発明の実施の形態】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【0048】

【実施例1】

次に実施例、参考例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

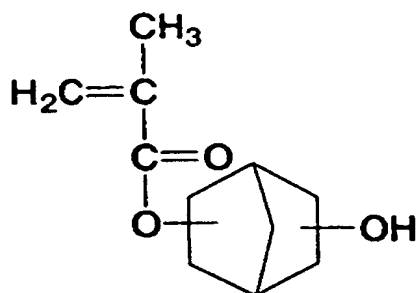
【0049】

(実施例1)

ノルボルナンジオールモノメタクリレート [ジヒドロキシヘプタンモノメタクリレート] の合成

【0050】

【化10】



【0051】

塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、ノルボルナン-2, 3-ジオール（文献（ハインス（K. Heyns）ら、ケミシェ・ベリヒテ、105巻、1019頁（1972）；ランバート（J. B. Lambert）ら、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイアティ、100巻、2501頁）に従い合成した。）12.8g（100mmol）、乾燥トリエチルアミン10.1g（100mmol）、乾燥テトラヒドロフラン200mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル（東京化成（株））10.4g（100mmol）を乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応した。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロロホルム500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製し目的物6.6g（収率25%）を得た。IRは島津製作所IR-470型、¹H-NMRはブルカー社AMX-400型の分析装置を用いて測定した。

収量3.5g（収率18%）。

元素分析値（重量%）

C : 68.30 (68.38)

H : 10.61 (10.59)

但し、括弧内の数値は $C_{13}H_{24}O_3$ (MW 228.3308) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH})、1725 ($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)

1H -NMR ($CDCl_3$ 、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm :

1.0~2.3 (m, 11H)、3.8 (m, 1H)、

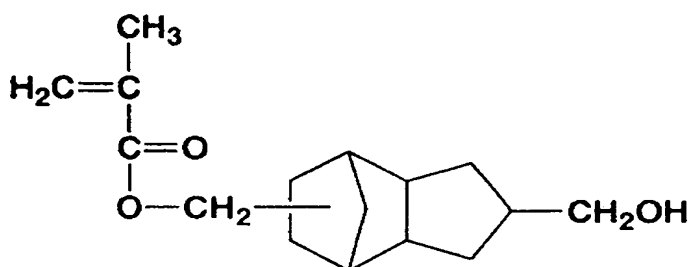
4.8 (m, 1H)、5.6 (m, 1H)、6.1 (m, 1H)

(実施例2)

トリシクロデカンジメタノールモノメタクリレートの合成

【0052】

【化11】



【0053】

塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き500ml用4つ口フラスコに、トリシクロデカン-4,8-ジメタノール (Aldrich Chemical Company, Inc. (U. S. A.)、製品番号 B4, 590-9) 19.6g (100mmol)、乾燥トリエチルアミン10.1g (100mmol)、乾燥テトラヒドロフラン200mlを仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル (東京化成 (株)) 10.4g (100mmol) を乾燥テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で1時間、引き続き室温で10時間反応した。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣をクロロホルム500mlに溶解後、この溶液を0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水

素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。クロロホルム層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製し目的物 6.6 g (収率 25%) を得た。

元素分析値 (重量%)

C : 73.6 (73.43)

H : 10.2 (10.27)

但し、括弧内の数値は $C_{18}H_{30}O_3$ (MW 294.4332) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH})、1720 ($\nu_{C=O}$)、1640 ($\nu_{C=C}$)

NMR ($CDCl_3$ 、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm :

0.9 ~ 2.1 (m, 17H)、3.2 (s, 2H)、

3.9 (s, 2H)、4.3 ~ 4.5 (s, 1H)、5.6 (m, 1

H)、

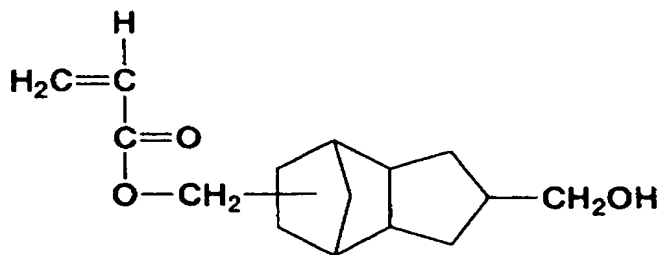
6.1 (m, 1H)

(実施例 3)

トリシクロデカンジメタノールモノアクリレートの合成

【0054】

【化 12】



【0055】

実施例 2 と同様に、但し、塩化メタクリロイル 10.4 g (100 mmol) に代えて塩化アクリロイル 9.1 g (100 mmol) を用いて合成を行った。収量 5.0 g (収率 20%)。

【0056】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準 テトラメチルシラン) : 0.8~2.45 (m: 14H)、3.2~3.35 (w、2H)、3.6~3.85 (w、2H)、5.45~5.55 (w、1H)、6~6.05 (w、1H)。

元素分析値 (重量%)

C : 72.8 (72.82)

H : 10.1 (10.06)

但し、括弧内の数値は $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (MW 280.4064) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3350 (ν_{OH})、1725 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1630 ($\nu_{\text{C=C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

0.9~2.1 (m、14H)、3.2 (s、2H)、

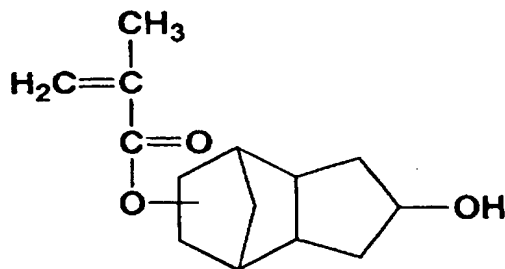
3.8 (s、2H)、5.6~6.4 (m、3H)

(実施例4)

トリシクロデカンジオールモノメタクリレートの合成

【0057】

【化13】



【0058】

500ml なす型フラスコ中でヒドロキシトリシクロデセン50gを塩化メチレン200mlに溶解した。ここへ2, 3H-ジヒドロピラン42gおよびトルエンスルホン酸ピリジン塩1.6gを加え5時間放置した。これをジエチルエーテル300mlに溶解し2.5wt%水酸化ナトリウム水溶液にて3回、水で3

回洗浄した。硫酸マグネシウム上で一晚乾燥後、。エバポレーターにて溶媒を留去し、テトラヒドロピラニルオキシトリシクロデセン76.36gを得た。

【0059】

滴下ロート付き500ml4つ口フラスコにヒドロキシトリシクロデセン70g(0.3mol)を乾燥THF溶液100mlに溶解し氷冷した。ここへ、アルゴン雰囲気下でボランテトラヒドロフラン錯体の1Mヘキサン溶液150mlを滴下した。滴下後、氷冷にて30分その後室温にて3時間攪拌し反応をおこなった。再び氷冷し、水24ml、3M水酸化ナトリウム水溶液54ml、30% H₂O₂水溶液を36mlを順次滴下した。室温にて2時間攪拌後、ジエチルエーテル300mlを加え、飽和食塩水で5回洗浄した。エーテル層を分離し硫酸マグネシウム上で一晚乾燥した後、溶媒を留去することによりテトラヒドロピラニルオキシテトラシクロデカノール71gを得た。

【0060】

アルゴン雰囲気下で冷却管付き300ml4つ口フラスコ中でテトラヒドロピラニルオキシテトラシクロデカノール50g(0.198mol)および乾燥ピリジン20gを乾燥テトラヒドロフラン200mlに溶解し氷冷した。ここへアルゴン雰囲気下で塩化メタクリロイル21mlを滴下し、氷温で1時間、室温で3時間攪拌した。ジエチルエーテル300mlを加え、2.5%水酸化ナトリウム水溶液で3回、2%塩酸化水溶液で2回洗浄、水で3回洗浄した後、エーテル層を硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。溶媒を減圧留去後、シリカゲルカラムにてカラム精製(流出溶媒 ヘキサン:酢酸エチル=2:1)を行うことによりテトラヒドロピラニルオキシトリシクロデシルメタクリレート52gを得た。

【0061】

ジムロート冷却管付き500mlなす型フラスコ中にテトラヒドロピラニルオキシトリシクロデシルメタクリレート50g(0.155mol)をエタノール150mlに溶解しトルエンスルホン酸0.5gを加え40に3時間加熱した。これをジエチルエーテル300mlに溶解し、2.5%水酸化ナトリウム水溶液で3回、水で3回洗浄した。硫酸マグネシウム上で一晚乾燥後、溶媒を留去することによりヒドロキシトリシクロデカニルメタクリレート29gを(収率80

%) 得た。

元素分析値 (重量%)

C : 71.2 (71.39)

H : 9.7 (9.59)

但し、括弧内の数値は $C_{15}H_{24}O_3$ (MW 252.3528) の計算値を表す。

【0062】

1H -NMR ($CDCl_3$ 、内部標準 テトラメチルシラン) : 0.95~2.5 (m, 12H)、3.2~3.35 (s, 1H)、3.6~3.85 (m, 1H)、4.5~4.8 (m, 1H)、5.48~5.55 (w, 1H)、6.05 (w, 1H)。

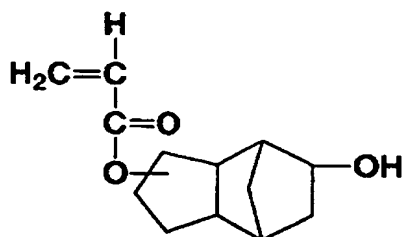
【0063】

(実施例5)

トリシクロデカンジオールモノアクリレートの合成

【0064】

【化14】



【0065】

実施例4と同様に、但し、塩化メタクリロイル10.4g (100mmol) に代えて塩化アクリロイル9.1g (100mmol) を用いて合成を行った。収量5.2g (収率21%)。

【0066】

1H -NMR ($CDCl_3$ 、内部標準 テトラメチルシラン) : 0.95~2.5 (m, 13H)、3.0~3.2 (s, 1H)、4.0~4.05 (m, 1

H)、4.6~4.8 (m、0.7H)、5.2~5.3 (m、0.3H)、5.75~5.8 (m、1H)、6.0~6.1 (m、1H)、6.3~6.45 (m、1H)。

元素分析値 (重量%)

C: 71.0 (70.6)

H: 9.10.1 (9.3)

但し、括弧内の数値は $C_{14}H_{22}O_3$ (MW 238.16) の計算値を表す。

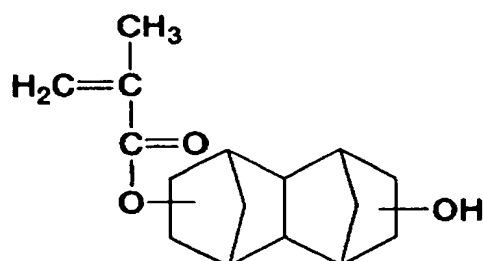
【0067】

IR (cm^{-1}) 3350 (ν_{OH})、1725 ($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)

(実施例6) テトラシクロドデカンジオールモノメタクリレートの合成

【0068】

【化15】



【0069】

5-ノルボルネン-2-イルアセテート (アルドリッチ社製、商品番号10774-3) 50gとジシクロペンタジエン87g、メチルヒドロキノン0.137gを170~180℃で15時間反応させる。その後減圧蒸留することで3-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデセン-8-イルアセテートを17.5g得た (沸点120-121℃/2mmHg)。次に3-テトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデセン-8-イルアセテート35gを乾燥THF70mlに溶解し0℃に冷却する。反応系をアルゴン雰囲気下にし、そこにボランTHF錯体の1MTHF溶液96mlを滴下する。0℃で1時間反応させた後、更に室温で1時間反応させる。次に0℃に冷却し、水13.3ml、3m

0.1/1のNaOH水溶液29.5ml、30% H_2O_2 19.9mlを順次滴下する。その後室温で1.5反応させた後、塩化ナトリウムを加え、水層を塩化ナトリウムで飽和させる。水層を分離した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去することでヒドロキシーテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン-8-イルアセテートを36.8g得た。次にヒドロキシーテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデセン-8-イルアセテート36.8gを95%エタノール110mlに溶解し、そこに水酸化カリウム15.4g加え、加熱還流させる。放冷後、溶媒を減圧下留去し、そこに水200ml、エーテル200mlを加える。水層を分離し、有機層を飽和食塩水、水の順に洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させる。溶媒を減圧下留去することで白色固体のテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジオールを12g得た。次にテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンジオール12g、ピリジン4.89gとフェノチアジン20mgを乾燥THF70mlに溶解し0℃に冷却する。そこに塩化メタクリロイル6.46gを乾燥THF20mlに溶解したものを滴下する。0℃で1時間反応後、室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩をろ別し、ろ液を減圧下留去する。そしてエーテル150mlで希釈し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸ナトリウム酸水溶液、飽和食塩水、水の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、エーテルを留去する。残さをシリカゲルカラム（流出溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=2/1）で分離精製することで目的物を6g得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C: 73.1 (73.43)

H: 10.4 (10.27)

但し、括弧内の数値は $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (MW 294.4332) の計算値を表す。

【0070】

^1H -NMR (CDCl_3) δ 0.64-1.83 (7H, m)、1.91 (3H, s)、1.95-2.6 (7H, m)、4.04-4.24 (1H, m)、4.99 (1H, br)、5.52 (1H, s)、6.05 (1H, s); I

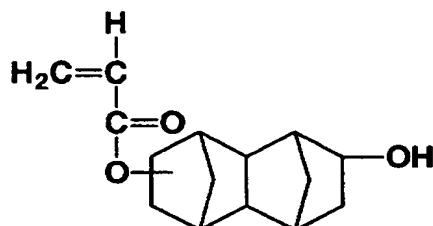
$R (cm^{-1})$ 3420 (ν_{OH})、2950、2890 (ν_{CH})、1714 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1165 (ν_{C-O})

(実施例 7)

テトラシクロデカンジオールモノアクリレートの合成

【0071】

【化 16】



【0072】

実施例 6 と同様に、但し、塩化メタクリロイル 10.4 g (100 mmol) に代えて塩化アクリロイル 9.1 g (100 mmol) を用いて合成を行った。収量 5.0 g (収率 20%)。

【0073】

^1H-NMR ($CDCl_3$ 、内部標準 テトラメチルシラン) : 0.65~2.6 (m、14H)、4.04~4.24 (m、1H)、4.99 (m、1H)、5.75~5.8 (m、1H)、6.0~6.1 (m、1H)、6.3~6.45 (m、1H)。

元素分析値 (重量%)

C : 72.7 (72.69)

H : 8.89 (9.15)

但し、括弧内の数値は $C_{16}H_{24}O_3$ (MW 264.17) の計算値を表す。

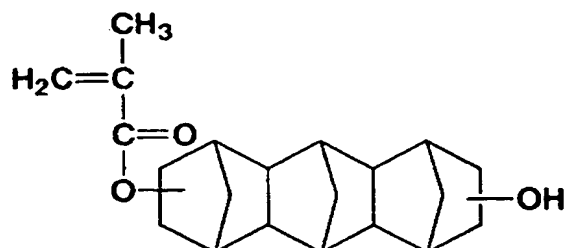
$IR (cm^{-1})$: 3420 (ν_{OH})、1715 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1165 (ν_{C-O})

(実施例 8)

ヘキサシクロヘプタデカンジオールモノメタクリレートの合成

【0074】

【化17】



【0075】

300mlナスフラスコに8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデセン65gとジシクロペンタジエン87g、メチルヒドロキノン0.14gを加え170~180℃で17時間反応させる。放冷後、減圧蒸留により原料の8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ードデセンとジシクロペンタジエンを除去する。残さに熱メタノールを加え不溶物を濾別し、濾液を減圧下濃縮する。残さをメタノールから再結することで白色結晶の12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセンを10g得た。次に12-メトキシカルボニルヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン3.6gを95%エタノール30mlに溶解し、そこに水酸化カリウム1.25gを加え加熱還流させる。2時間後放冷し、エバポレーターで溶液を1/3まで濃縮する。水50ml、エーテル50mlを加え水層を分離する。水層を3%HC1で酸性にすると白色沈殿が生成する。それを濾別し、中性になるまで水で洗浄することで12-カルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン2.2gを得た。次にカルボキシヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデセン2.1gと3,4-ジヒドロ-2H-ピラン1.71gをテトラヒドロフラン50mlに溶解し、そこにp-トルエンスルホン酸0.03g加え室温で2時間反応させる。そしてエーテル100mlで希釈し、3%Na₂CO₃、飽和食塩水、水の順で洗浄し、有機層をMgSO₄で乾燥する。エーテルと未反応の

3, 4-ジヒドロ-2H-ピランを減圧下エバポレーターで留去させることで12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセンを2 g得た。次に12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセン2 gを乾燥THF 8 mlを加え0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1 Mボラン-THF錯塩THF溶液6 mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温で更に1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水0.5 mlを滴下し、更に3 M NaOH水溶液1.1 ml、30% H₂O₂ 7 mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1.5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100 mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO₄で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカン1.8 gを得た。次にヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカン1.8 gとピリジン0.48 gを乾燥THF 4 mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリルロイルクロリド0.63 gをTHF 1 mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、更に室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液をエーテル20 mlで希釈し、0.5 N塩酸、飽和食塩水、3% Na₂CO₃、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO₄で乾燥する。エーテルを減圧下留去する。次に残さを酢酸/テトラヒドロフラン/水 (4/2/1) 混合溶媒10 mlに溶解し、40~45℃で1時間反応させる。溶液を氷水50 mlに注ぎ、析出した白色沈殿を濾別し水で洗浄後、乾燥することで目的物を1 g得た。

元素分析値 (重量%)

C: 76.3 (76.62)

H: 10.2 (10.06)

但し、括弧内の数値はC₂₃H₃₆O₃ (MW 360.5356) の計算値を表す。

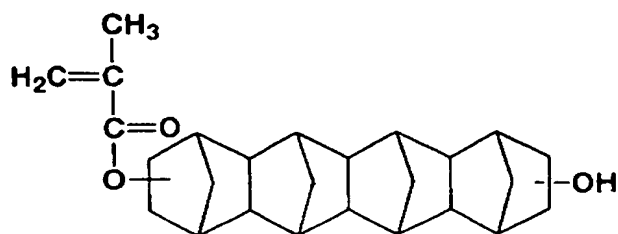
【0076】

(実施例 9)

オクタシクロドコサンジオールモノメタクリレートの合成

【0077】

【化18】



【0078】

実施例 6 と同様に但し、5-ノルボルネン-2-イルアセテートに変えて実施例 8 で合成されたヘキサシクロヘプタデセニルアセテートを用いて合成した。

元素分析値 (重量%)

C: 78.5 (78.83)

H: 9.7 (9.92)

但し、括弧内の数値は $C_{28}H_{42}O_3$ (MW 426.638) の計算値を表す。

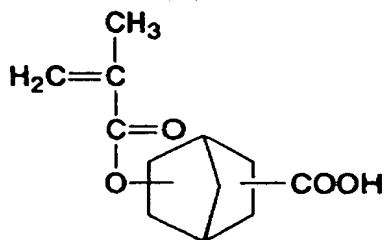
【0079】

(実施例 10)

カルボキシノルボルニルメタクリレートの合成

【0080】

【化19】



【0081】

一般式(1)において、R₁がメチル基、R₂がノルボルナンジイル基、R₃が水素原子、Xが酸素-炭素結合からなる連結基、Yが炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

200ml 3つ口フラスコに、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボン酸tert-ブチルエステル50gとメタクリル酸133g、濃硫酸1.35g、水2gを加え、60~70℃で5時間反応させる。放冷後、未反応のメタクリル酸を減圧下留去し、更に残渣をシリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体の目的物を2g得た。

元素分析値(重量%)

C: 65.7 (65.60)

H: 9.7 (9.44)

但し、括弧内の数値はC₁₄H₂₄O₄ (MW 256.3412)の計算値を表す。

IR (cm⁻¹): 2400~3600 (ν_{OH})、2960、2880 (ν_{CH})、1704 (ν_{C=O})、1628 (ν_{C=C})、1168 (ν_{C-O})

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

1.25~2.05 (6H)、1.92 (3H)、2.3~2.85 (3H)

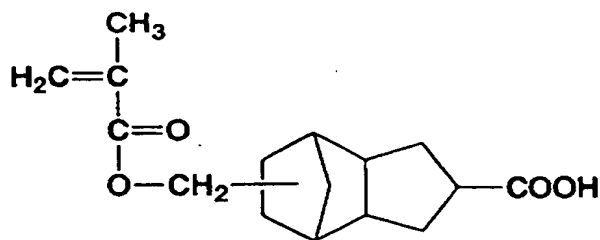
4.69~4.74 (1H)、5.53 (1H)、6.06 (1H)

(実施例11)

カルボキシトリシクロデカニルメチルメタクリレート合成

【0082】

【化 20】



【0083】

一般式 (1) において、R1 がメチル基、R2 がトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-4, 8-ジイル基、R3 が水素原子、X が -CH₂-、Y が炭素-炭素結合からなる連結基であるビニルモノマーの合成

塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き 500 ml 用 4 つ口フラスコに、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-4, 8-ジメタノール (Aldrich Chemical Company, Inc. (U. S. A.))、製品番号 B4, 590-9) 50 g (0. 25 mol)、乾燥ピリジン 25. 76 g (0. 25 mol)、乾燥テトラヒドロフラン 300 ml を仕込んだ。攪拌後均一溶液とした後、氷水浴にて冷却した。この溶液をテフロンバーにて激しく攪拌しながら、塩化メタクリロイル (東京化成 (株)) 26. 53 g (0. 25 mol) を乾燥テトラヒドロフラン 100 ml に溶解した溶液を滴下ロートからゆっくり滴下した。滴下終了後、攪拌しながら氷水浴中で 1 時間、引き続き室温で 10 時間反応させた。沈殿を濾別後、濾液を集め減圧下で溶媒を留去した。残渣を塩化メチレン 500 ml に溶解後、この溶液を 0. 5 N 塩酸、飽和食塩水、3% 炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で処理した。塩化メチレン層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過。エバポレータを用い溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより粘性液体のトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-4, 8-ジメタノールモノメタクリレートを得た (29. 6 g 得た (収率 44%))。次に、塩化カルシウム乾燥管、等圧滴下ロート、温度計付き 100 ml 用 4 つ口フラスコに、ジクロム酸ピリジニウム 24. 9 g (66. 2 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド 40 ml を仕込んだ。攪

拌後均一溶液とした後、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジメタノールモノメタクリレート5g(18.9mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解した溶液を滴下した。滴下終了後、室温で10時間反応させた。反応溶液を水500mlで希釈し、有機層をジエチルエーテルで抽出した(150ml×3)。エーテル層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去して得られた残渣を、シリカゲルカラムで分離精製することにより目的物を2.12g得た(粘性液体、収率40%)。元素分析値(重量%)

C: 70.0 (70.10)

H: 9.05 (9.15)

但し、括弧内の数値はC₁₈H₂₈O₄ (MW=308.4168)の計算値を表す。

IR (cm⁻¹): 2400~3350 (ν_{OH})、2950 (ν_{CH})、1696 (ν_{C=O})、1626 (ν_{C=C})、1166 (ν_{C-O})

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

0.95~2.74 (m, 14H)、1.95 (s, 3H)、

3.88~4.17 (m, 2H)、5.55 (d, J=1.5Hz, 1H)、

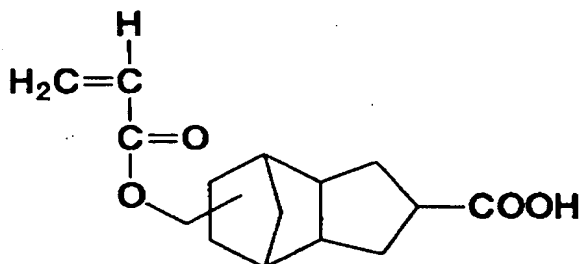
6.1 (s, 1H)、9.58~10.8 (br s, 1H)

(実施例12)

カルボキシトリシクロデカニルメチルアクリレートの合成

[0084]

[化21]



【0085】

実施例 11 と同様に、但し、塩化メタクリロイル 10.4 g (100 mmol) に代えて塩化アクリロイル 9.1 g (100 mmol) を用いて合成を行った。
収量 5.0 g (収率 20%)。

【0086】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準 テトラメチルシラン) : 0.8~2.7 (m, 14 H)、3.88~4.17 (m, 2 H)、5.75~5.8 (m, 1 H)、6.0~6.1 (m, 1 H)、6.3~6.45 (m, 1 H)。

元素分析値 (重量%)

C : 70.33 (68.55)

H : 8.52 (8.63)

但し、括弧内の数値は $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (MW 280.167) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3355 (ν_{OH})、1725 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1635 ($\nu_{\text{C=C}}$)。

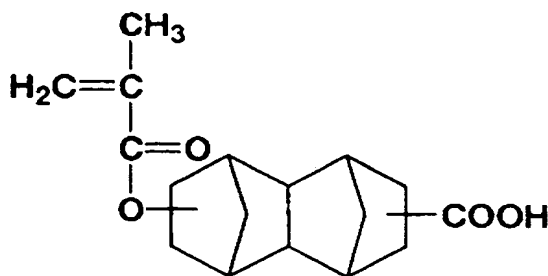
【0087】

(実施例 13)

カルボキシテトラシクロドデセンメタクリレート合成

【0088】

【化 22】



【0089】

200 ml 4 つ口フラスコに 8-ターシャリー-ブチトキシカルボニルテトラ

シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン 10 g と乾燥 THF 25 ml を加え 0℃ に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1M ボラン-THF 錯塩 THF 溶液 20 ml を滴下する。0℃ で 1 時間攪拌後、室温で更に 1 時間攪拌する。その後 0℃ に冷却し、水 3 ml を滴下し、更に 3M NaOH 水溶液 6.6 ml、30% H₂O₂ 4.3 ml を 20℃ 以下で滴下する。その後室温で 1.5 時間攪拌した後、NaCl で水層を飽和し、エーテル 100 ml で希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO₄ で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシ-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン 10 g を得た (収率 94%)。次にヒドロキシ-8-*t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン 7.7 g (0.0276 mol) とピリジン 2.19 g (0.0276 mol) を乾燥 THF 40 ml に溶解する。0℃ に冷却後、メタクリル酸クロリド 28.9 g (0.0276 mol) を THF 10 ml に溶解したものを滴下する。1 時間攪拌後、更に室温で 1 晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液を濃縮後塩化メチレン 100 ml で希釈し、5% 塩酸、3% Na₂CO₃、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO₄ で乾燥する。塩化メチレンを留去し、カラム分離 (ヘキサン/酢エチ = 10/1) することで *t*-ブチトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニルメタクリレート を 4.5 g 得た (収率 47%)。次に上記方法で得たメタクリレート 3 g をトルエン 20 ml に溶解する。そこにトリフルオロメタンスルホン酸 10 滴加え、室温で 5 時間攪拌する。トルエン層を飽和食塩水で洗浄し、3% Na₂CO₃ で抽出する。水層を 5% 塩酸で酸性にし、有機層をエーテルで抽出する。飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO₄ で乾燥。カラム精製 (ヘキサン/酢酸エチル = 1/1) することで目的物を 1.68 g 得た (粘性液体、収率 67%)。

元素分析値 (重量%)

C: 70.56 (70.77)

H: 9.22 (9.387)

但し、括弧内の数値は C₁₉H₃₀O₄ (MW 322.4436) の計算値を表す。

【0090】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準物質：テトラメチルシラン) ppm: 1.1-1.9 (9H, m)、2.1-2.7 (6H, m)、4.98 (1H, s)、5.52 (1H, s)、6.05 (1H, s)、10.5-12.4 (1H, br s)

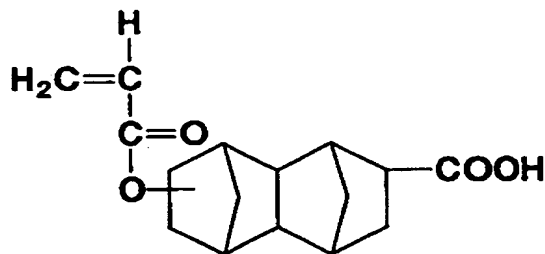
IR (cm^{-1}) 2800-3400 (ν_{OH})、3048、2960 (ν_{CH})、1710、1700 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1632 ($\nu_{\text{C=C}}$)、1170 ($\nu_{\text{C-O}}$)

(実施例 14)

カルボキシテトラシクロドデセンアクリレートの合成

【0091】

【化 23】



【0092】

実施例 13 と同様に、但し、塩化メタクリロイル 10.4 g (100 mmol) に代えて塩化アクリロイル 9.1 g (100 mmol) を用いて合成を行った。

収量 5.0 g (収率 20%)。

【0093】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準 テトラメチルシラン) : $^{\text{TM}}$ 1.1-1.95 (10H, m)、2.1-2.85 (5H, m)、5.0 (1H, s)、5.79 (1H, d)、6.07 (1H, dd)、6.36 (1H, d)、10.5-12 (1H, br)。

元素分析値 (重量%)

C : 70.81 (69.84)

H: 7.92 (8.27)

但し、括弧内の数値は $C_{17}H_{24}O_4$ (MW 292.167) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 2800-3450 (ν_{OH})、2950 (ν_{CH})、1700、1714 ($\nu_{C=O}$)、1618、1632 ($\nu_{C=C}$)、1200 (ν_{O-O})。

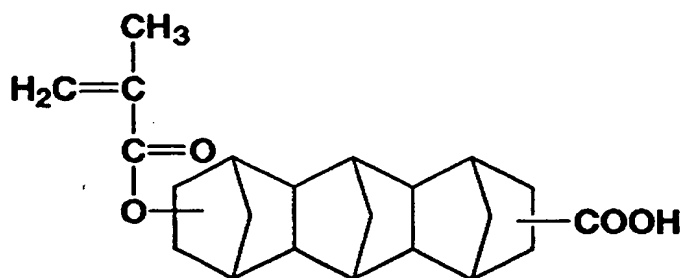
【0094】

(実施例 15)

カルボキシヘキサシクロヘプタデカンメタクリレートの合成

【0095】

【化 24】



【0096】

300 ml ナスフラスコに 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン 65 g とジシクロペンタジエン 87 g、メチルヒドロキノン 0.14 g を加え 170~180℃ で 17 時間反応させる。放冷後、減圧蒸留により原料の 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセンとジシクロペンタジエンを除去する。残さに熱メタノールを加え不溶物を濾別し、濾液を減圧下濃縮する。残さをメタノールから再結することで白色結晶の 12-メトキシカルボニルヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] ヘプタデセンを 10 g 得た。次に 12-メトキシカルボニルヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] ヘプタデセン 3.6 g を 95% エタノール 30 ml に溶解し、そこに水酸化カリウム 1.25 g を加え加熱還流させる。2 時間後放冷し、エバポレーターで溶液を 1/3 まで濃縮する。水 50 ml、エーテル 50 ml を加え水層を分

離する。水層を3% HClで酸性にすると白色沈殿が生成する。それを濾別し、中性になるまで水で洗浄することで12-カルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセン2. 2 gを得た。次にカルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセン2. 1 gと3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン1. 71 gをテトラヒドロフラン50 mlに溶解し、そこにp-トルエンスルホン酸0. 03 g加え室温で2時間反応させる。そしてエーテル100 mlで希釈し、3% Na₂CO₃、飽和食塩水、水の順で洗浄し、有機層をMgSO₄で乾燥する。エーテルと未反応の3, 4-ジヒドロ-2H-ピランを減圧下エバポレーターで留去させることで粘性液体の12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセンを2 g得た。次に12-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセン2 gを乾燥THF 8 mlに溶解し0℃に冷却する。雰囲気アルゴン置換した後、1Mボラン-THF錯塩THF溶液6 mlを滴下する。0℃で1時間攪拌後、室温で更に1時間攪拌する。その後0℃に冷却し、水0. 5 mlを滴下し、更に3M NaOH水溶液1. 1 ml、30% H₂O₂ 0. 7 mlを20℃以下で滴下する。その後室温で1. 5時間攪拌した後、NaClで水層を飽和し、エーテル100 mlで希釈する。エーテル層を飽和食塩水、水で洗浄し、MgSO₄で乾燥、エーテルを留去することでヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカン2 gを得た。次にヒドロキシーテトラヒドロピラニルオキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカン2 gとピリジン0. 53 gを乾燥THF 8 mlに溶解する。0℃に冷却後、メタクリロイルクロリド0. 7 gをTHF 1 mlに溶解したものを滴下する。1時間攪拌後、更に室温で1晩反応させる。析出したピリジン塩酸塩を濾別し、濾液をエーテル20 mlで希釈し、0. 5N塩酸、飽和食塩水、3% Na₂CO₃、飽和食塩水の順で洗浄し、MgSO₄で乾燥する。エーテルを減圧下留去し、カラム分離（ヘキサン/酢エチ=5/1）することでカルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0

9,14] ヘプタデカンメタクリレートを 2 g 得た (粘性液体)。このメタクリレート 2 g を酢酸/テトラヒドロフラン/水 (4/2/1) 混合溶媒 14 ml に溶解し、40~45℃で 45 分間反応させる。溶液を氷水 250 ml に注ぎ、析出した結晶を濾別し、水で数回洗浄し、更にヘキサンで洗浄することで目的物を 0.79 g 得た。

【0097】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.0-1.88 (m, 1H)、1.93-2.75 (m, 1H)、1.91 (3H, s) 4.99 (1H, s)、5.51 (1H, s)、6.04 (1H, s)、9.5-11.3 (1H, br) IR (cm^{-1}) 2800-3600 (ν_{OH})、2950、3048 (ν_{CH})、1712 ($\nu_{\text{C=O}}$)、1634 ($\nu_{\text{C=C}}$)、172 ($\nu_{\text{C-O}}$)

元素分析値 (重量%)

C: 73.98 (74.19)

H: 9.11 (9.34)

但し、括弧内の数値は $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (MW 388.5460) の計算値を表す。

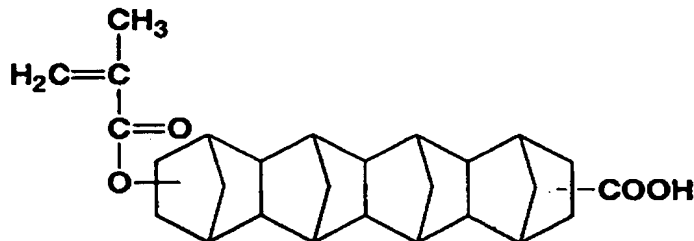
【0098】

(実施例 16)

カルボキシオクタシクロドコサンメタクリレートの合成

【0099】

【化 25】



【0100】

実施例 15 と同様に、但し 8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセンに代えて実施例 11 の合成中間体である 12-メトキシカルボニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデセンを用いて合成した。IR (cm⁻¹) 3050、2940 (ν_{CH})、1740、1715 ($\nu_{C=O}$)、1636 ($\nu_{C=C}$)、1170 (ν_{C-O})

元素分析値 (重量%)

C: 76.3 (76.61)

H: 9.10 (9.31)

但し、括弧内の数値は C₂₉H₄₂O₄ (MW 454.6484) の計算値を表す。

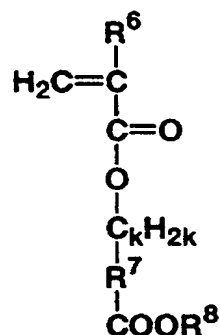
【0101】

(実施例 17)

下記式において、R⁶ がメチル基、R⁷ がトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] カン-4, 8-ジイル基、R⁸ が tert-ブチル基、k が 1 であるビニルモノマーの合成

【0102】

【化 26】



【0103】

塩化カルシウム管を付けた 100 ml 丸底フラスコに実施例 11 で得たビニルモノマー 5 g (0.018 mol) と塩化メチレン 30 ml、tert-ブチルアルコール 3.99 g (0.054 mol)、4-ジメチルアミノピリジン 1.76 g

(0.014 mol) を入れ、0℃に冷却する。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド 4.08 g (0.020 mol) を徐々に加える。0℃で5分間攪拌した後、室温で4時間攪拌する。析出したシクロヘキシル尿素を濾別し、濾液を0.5M塩酸(2×10 ml)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2×10 ml)の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去しシリカゲルカラムで精製することにより目的物を5.67 g 得た(粘性液体、収率90%)。

元素分析値(重量%)

C: 71.4 (71.96)

H: 9.4 (9.78)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{34}O_4$ (MW=350.4972) の計算値を表す。

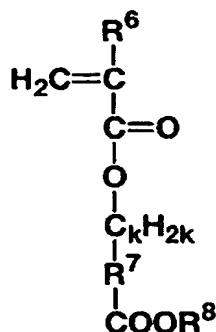
IR (cm^{-1}): 2950, 2874 (ν_{CH}), 1716 ($\nu_{C=O}$), 1626 ($\nu_{C=C}$), 1166 (ν_{C-O})

(実施例 18)

下記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4,8-ジイル基、 R^8 がテトラヒドロフラン-2-イル基、k が1であるビニルモノマーの合成

【0104】

【化27】



【0105】

実施例 17 と同様に、但し t-ブチルアルコールの代わりに 2,3-ジヒドロ

フランを用いて合成した（粘性液体、収率62%）。

元素分析値（重量%）

C: 68.9 (69.20)

H: 8.3 (8.85)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{32}O_5$ (MW=364.4808) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 2950、2874 (ν_{CH})、1718 ($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)、1166 (ν_{C-O-C})

1H -NMR ($CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

1.1~2.8 (m, 18H)、3.5~3.8 (m, 2H)、

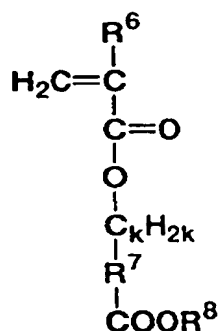
3.8~4.1 (m, 2H)、5.6~6.5 (m, 4H)、

(実施例19)

下記式において、 R^6 が水素、 R^7 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基、kが1であるビニルモノマーの合成

【0106】

【化28】



【0107】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例12で得られたビニルモノマー（上記式において、 R^6 が水素、 R^7 がトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4, 8-ジイル基、 R^8 が水素、kが1）6g（0.022mol）、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン4.54g（0.05

4 mol) と塩化メチレン 80 ml を加え氷冷する。そこに p-トルエンスルホン酸・一水和物 20 mg を加え、30 分間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル 120 ml で希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 80 ml、飽和食塩水 80 ml、水 150 ml の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒と未反応の 3, 4-ジヒドロ-2H-ピランを除去することにより目的物を 6.59 g 得た (粘性液体、収率 84%)。

元素分析値 (重量%)

C: 69.5 (69.2)

H: 8.64 (8.85)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{32}O_5$ (MW = 364.23) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 2950、2870 (ν_{CH})、1716 ($\nu_{C=O}$)、1632 ($\nu_{C=C}$)、1166 (ν_{C-O})

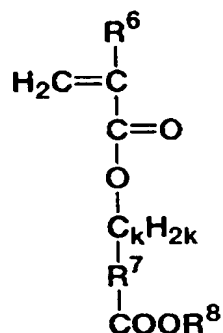
1H -NMR ($CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.2~2.7 (m, 20H)、3.47~3.57 (m, 1H)、3.63~3.73 (m, 1H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.79 (m, 1H)、5.9~6.0 (s, 1H)、6.05 (m, 1H)、6.36 (m, 1H)、

(実施例 20)

下記式において、 R^6 が水素、 R^7 がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-4, 8-ジイル基、 R^8 が 1-エトキシエチル基、k が 1 であるビニルモノマーの合成

【0108】

【化 29】



【0109】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き 200 ml 用 3 口フラスコに、実施例 12 で得られたビニルモノマー（上記式において、 R^6 が水素、 R^7 がトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-4, 8-ジイル基、 R^8 が水素、 k が 1）6 g（0. 022 mol）、ビニルエチルエーテル 1. 30 g（0. 022 mol）と塩化メチレン 60 ml を加え氷冷する。そこに p-トルエンスルホン酸・一水和物 15 mg を加え、1 時間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル 120 ml で希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 80 ml、飽和食塩水 80 ml、水 150 ml の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去することにより目的物を 5. 67 g 得た（粘性液体、収率 90%）。

元素分析値（重量%）

C: 69. 9 (68. 15)

H: 9. 02 (9. 15)

但し、括弧内の数値は $C_{20}H_{32}O_5$ (MW=352. 225) の計算値を表す。

IR (cm⁻¹): 2950、2872 (ν_{CH})、1720 ($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)、1166 (ν_{C-O})

¹H-NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1. 0~2. 7 (m、14H)、1. 45 (d、3H)、1. 95 (s、3H)、3. 75 (q、2H)、3. 8~4. 1 (m、2H)、5. 75 (m、1H)、

5.9 (s, 1H)、6.05 (m, 1H)、6.36 (m, 1H)。

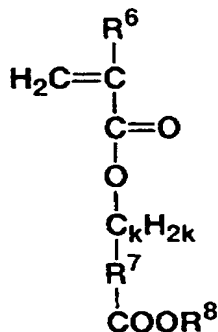
【0110】

(実施例 21)

下記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-4, 8-ジイル基、 R^8 が1-ブトキシエチル基、kが1であるビニルモノマーの合成

【0111】

【化 30】



【0112】

実施例 20と同様に、但しビニルエチルエーテルに代えてブチルビニルエーテルを用いて合成した（粘性液体、収率70%）。

元素分析値（重量%）

C: 68.05 (67.29)

H: 9.12 (9.33)

但し、括弧内の数値は $C_{23}H_{38}O_6$ (MW=410.5496) の計算値を表す。

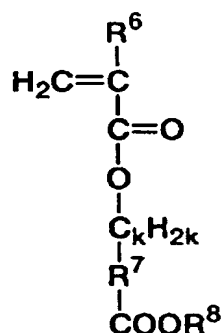
【0113】

(実施例 22)

下記式において、 R^6 が水素、 R^7 がテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンジイル基、 R^8 がtert-ブチル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0114】

【化 3 1】



【0 1 1 5】

塩化カルシウム管を付けた 100 ml 丸底フラスコに実施例 14 で得たビニルモノマー 5 g (0.018 mol) と塩化メチレン 30 ml、t-ブチルアルコール 3.99 g (0.054 mol)、4-ジメチルアミノピリジン 1.76 g (0.014 mol) を入れ、0℃に冷却する。そこにジシクロヘキシルカルボジイミド 4.08 g (0.020 mol) を徐々に加える。0℃で 5 分間攪拌した後、室温で 4 時間攪拌する。析出したシクロヘキシル尿素を濾別し、濾液を 0.5 M 塩酸 (2×10 ml)、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (2×10 ml) の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去しシリカゲルカラムで精製することにより目的物を 5.67 g 得た (粘性液体、収率 90%)。

元素分析値 (重量%)

C : 72.6 (72.38)

H : 9.03 (9.15)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{32}O_4$ (MW=348.23) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}) : 3460 (ν_{OH})、2950 (ν_{CH})、1720 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1166 (ν_{C-O})

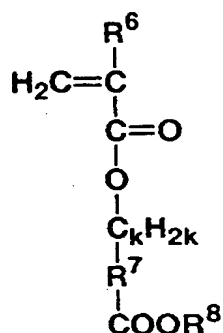
(実施例 23)

下記式において、 R^6 が水素、 R^7 がテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンジイル基、 R^8 がテトラヒドロフラン-2-イル基、k が 0 であ

るビニルモノマーの合成

【0116】

【化32】



【0117】

実施例22と同様に但し t-ブチルアルコールに代わり 2,3-ジヒドロフランを用いて合成した (粘性液体、収率62%)。

元素分析値 (重量%)

C: 69.98 (69.59)

H: 8.28 (8.34)

但し、括弧内の数値は $C_{21}H_{30}O_5$ (MW=362.209) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 2950, 2874 (ν_{CH}), 1718 ($\nu_{C=O}$), 1630 ($\nu_{C=C}$), 1166 (ν_{C-O-C})

1H -NMR ($CDCl_3$, 内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1.1~2.8 (m, 21H), 3.5~3.8 (m, 1H), 3.8~4.1 (m, 2H), 5.7 (m, 1H), 5.95 (s, 1H), 6.05 (m, 1H), 6.36 (m, 1H)。

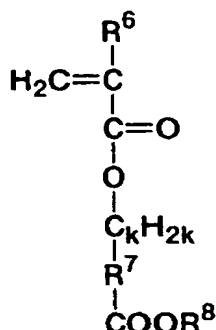
【0118】

(実施例24)

下記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がヘキサシクロ [6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}] ヘプタデカンジイル基、 R^8 がテトラヒドロピラン-2-イル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0119】

【化33】



【0120】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き200ml用3つ口フラスコに、実施例15で得られたビニルモノマー（上記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]ヘプタデカンジイル基、 R^8 が水素、 k が0）6g（0.022mol）、3,4-ジヒドロ-2H-ピラン4.54g（0.054mol）と塩化メチレン80mlを加え氷冷する。そこにp-トルエンスルホン酸・一水和物20mgを加え、30分間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル120mlで希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液80ml、飽和食塩水80ml、水150mlの順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒と未反応の3,4-ジヒドロ-2H-ピランを除去することにより目的物を6.59g得た（粘性液体、収率84%）。

元素分析値（重量%）

C: 74.33 (73.65)

H: 8.98 (8.83)

但し、括弧内の数値は $C_{28}H_{40}O_5$ （MW=456.6210）の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 2950、2870 (ν_{CH})、1716 ($\nu_{C=O}$)、1632 ($\nu_{C=C}$)、1166 (ν_{C-O})

1H -NMR (CDCl₃、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm: 1

・ 2.7 (m, 20H)、1.95 (s, 3H)、3.47~3.57 (m, 1H)、3.63~3.73 (m, 1H)、3.8~4.1 (m, 2H)、5.55 (s, 1H)、5.94 (s, 1H)、6.1 (s, 1H)。

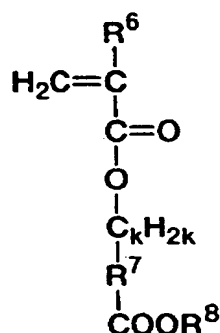
【0121】

(実施例 25)

下記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカンジイル基、 R^8 が1-エトキシエチル基、kが0であるビニルモノマーの合成

【0122】

【化 34】



【0123】

塩化カルシウム乾燥管、温度計付き 200 ml 用 3 口フラスコに、実施例 15 で得られたビニルモノマー（上記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] ヘプタデカンジイル基、 R^8 が水素、kが0) 6 g (0.022 mol)、ビニルエチルエーテル 1.30 g (0.022 mol) と塩化メチレン 60 ml を加え氷冷する。そこに p-トルエンスルホン酸・一水和物 15 mg を加え、1 時間攪拌する。反応終了後、ジエチルエーテル 120 ml で希釈し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 80 ml、飽和食塩水 80 ml、水 150 ml の順で洗浄する。有機層を硫酸マグネシウムで脱水処理後、濾過した。エバポレーターを用いて溶媒を除去することにより目的物を 5.67 g 得た（粘性液体、収率 90%）。

元素分析値（重量%）

C: 71.22 (72.94)

H: 8.9 (9.07)

但し、括弧内の数値は $C_{27}H_{40}O_5$ (MW=444.6100) の計算値を表す。

IR (cm^{-1}): 2950、2872 (ν_{CH})、1720 ($\nu_{C=O}$)、1630 ($\nu_{C=C}$)、1166 (ν_{C-O})

1H -NMR ($CDCl_3$ 、内部標準物質: テトラメチルシラン) ppm:

1.0~2.7 (m、14H)、1.2 (t、3H)、1.45 (d、3H)、

1.95 (s、3H)、3.75 (q、2H)、3.8~4.1 (m、2H)、

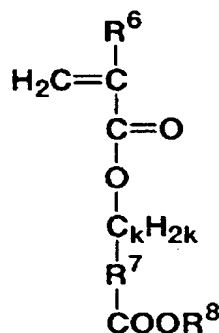
5.55 (s、1H)、5.9 (q、1H)、6.1 (s、1H)

(実施例 26)

下記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がオクタシクロ [8.8.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0.0^{2,8}.0^{12,17}] ドコサンジイル基、 R^8 が 1-ブトキシエチル基、k が 0 であるビニルモノマーの合成

【0124】

【化 35】



【0125】

実施例 25 と同様に、但し実施例 15 のビニルモノマーに変えて実施例 16 のビニルモノマー (上記式において、 R^6 がメチル基、 R^7 がオクタシクロ [8.8.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0.0^{2,8}.0^{12,17}] ドコサンジ

イル基、 R^8 が水素、 k が 0) を、ビニルエチルエーテルに代えてブチルビニルエーテルを用いて合成した (粘性液体、収率 70%)。

元素分析値 (重量%)

C: 73.98 (75.80)

H: 9.21 (9.35)

但し、括弧内の数値は $C_{34}H_{50}O_5$ (MW = 538.7660) の計算値を表す。

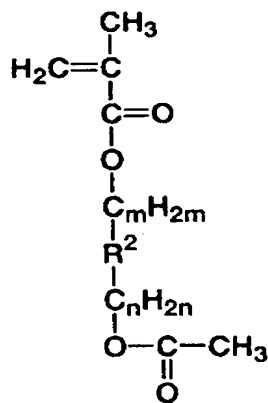
【0126】

(実施例 27)

下記式において、 R^2 がノルボルナン基、 m 、 n が 0 であるビニルモノマーの合成

【0127】

【化 36】



【0128】

実施例 1 で得られたノルボルナンジオールモノメタクリレート 5.9 g をピリジン 6 ml に溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸 3 ml を加え、室温で 15 時間反応させる。混合物を氷水 100 ml に注ぎ、有機層をエーテル 100 ml で抽出し、0.5 N 塩酸、飽和食塩水、3% 炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を MgSO_4 で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 2/1) で精製することで目的物を 5 g 得た (粘性液体)。

元素分析値 (重量%)

C : 66.00 (66.12)

H : 8.53 (8.72)

但し、括弧内の数値は $C_{14}H_{22}O_4$ (MW=254.3254) の計算値を表す。

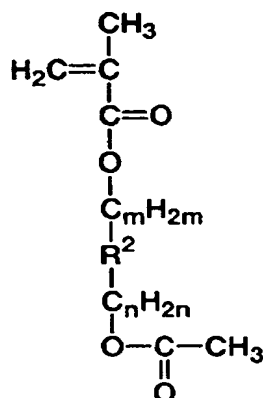
IR (cm^{-1}) 2880、2950 (ν_{CH})、1718、1738 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1240、1164 (ν_{C-O})

(実施例 28)

下記式において、 R^2 がトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-4, 8-ジイル基、m、n が 1 であるビニルモノマーの合成

【0129】

【化 37】



【0130】

実施例 2 で得られたトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-4, 8-ジメタノールモノメタクリレート 5.9 g をピリジン 6 ml に溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸 3 ml を加え、室温で 15 時間反応させる。混合物を氷水 100 ml に注ぎ、有機層をエーテル 100 ml で抽出し、0.5 N 塩酸、飽和食塩水、3% 炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム (展開溶媒：ヘキサン/酢酸エチル = 2/1) で精製することで目的物を 5 g 得た (粘性液体)。

元素分析値 (重量%)

C : 69.89 (70.77)

H : 8.58 (9.38)

但し、括弧内の数値は $C_{19}H_{30}O_4$ (MW=322.4436) の計算値を表す。

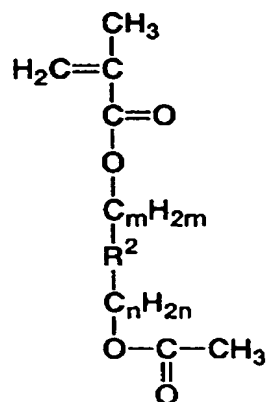
IR (cm^{-1}) 2880、2950 (ν_{CH})、1718、1738 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1240、1164 (ν_{C-O})

(実施例 29)

下記式において、 R^2 がテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンジイル基、m、n が 0 であるビニルモノマーの合成

【0131】

【化 38】



【0132】

実施例 6 で得られたテトラシクロドデカンジオールモノメタクリレート 5.9 g をピリジン 6 ml に溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸 3 ml を加え、室温で 15 時間反応させる。混合物を氷水 100 ml に注ぎ、有機層をエーテル 10.0 ml で抽出し、0.5 N 塩酸、飽和食塩水、3% 炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル = 2 / 1）で精製することで目的物を 5 g 得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C : 70.65 (71.39)

H: 9.23 (9.59)

但し、括弧内の数値は $C_{20}H_{32}O_4$ (MW=336.4704) の計算値を表す。

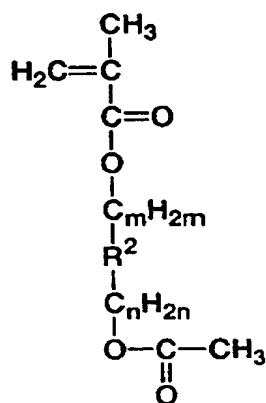
IR (cm^{-1}) 2880、2950 (ν_{CH})、1718、1738 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1240、1164 (ν_{C-O})

(実施例 30)

下記式において R^2 がヘキサシクロヘプタデカン基、m、n が 0 であるビニルモノマーの合成

【0133】

【化 39】



【0134】

実施例 8 で得られたヘキサシクロヘプタデカンジオールモノメタクリレート 5.9 g をピリジン 6 ml に溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸 3 ml を加え、室温で 15 時間反応させる。混合物を氷水 100 ml に注ぎ、有機層をエーテル 100 ml で抽出し、0.5 N 塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物を 5 g 得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C: 73.21 (74.58)

H: 8.98 (8.87)

但し、括弧内の数値は $C_{24}H_{34}O_4$ (MW=386.5302) の計算値を表す。

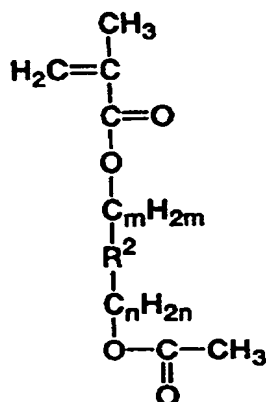
IR (cm^{-1}) 2880、2950 (ν_{CH})、1718、1738 ($\nu_{C=O}$)、1634 ($\nu_{C=C}$)、1240、1164 (ν_{C-O})

(実施例 31)

下記式において R^2 がオクタシクロドコカン基)、m、nが0であるビニルモノマーの合成

【0135】

【化40】



【0136】

実施例9で得られたオクタシクロドコカンジオールモノメタクリレート5.9gをピリジン6mlに溶解し、0℃に冷却する。そして無水酢酸3mlを加え、室温で15時間反応させる。混合物を氷水100mlに注ぎ、有機層をエーテル100mlで抽出し、0.5N塩酸、飽和食塩水、3%炭酸水素ナトリウム水、飽和食塩水の順で洗浄した。エーテル層を $MgSO_4$ で乾燥、エーテルを留去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）で精製することで目的物を5g得た（粘性液体）。

元素分析値（重量%）

C: 75.21 (76.95)

H: 8.98 (8.91)

但し、括弧内の数値は $C_{29}H_{40}O_4$ (MW=452.6326) の計算値を

表す。

IR (cm^{-1}) 2880、2950 (ν_{CH})、1718、1738 ($\nu_{\text{C=O}}$)、
1634 ($\nu_{\text{C=C}}$)、1240、1164 ($\nu_{\text{C-O}}$)

(実施例32)

実施例17、11および3で得られたビニルモノマーの共重合体の合成

三方活栓、冷却管付き100ml用ナス型フラスコ中にアルゴンガス雰囲気下で、乾燥テトラヒドロフラン50ml中に実施例17、11、3で合成したモノマーをモル比で0.4/0.4/0.2となるように溶解した。更に開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル0.164g (1.0mmol)を加え、アルゴンガス雰囲気下、60℃で3時間加熱した。反応系を室温に冷却後、反応溶液を0.5リットルのエーテル中に注加した。沈殿を集め、テトラヒドロフラン/エーテル系で再沈精製を更に1回繰り返した。析出した重合体の沈澱をろ集し、2mmHg、40℃で24時間減圧乾燥をおこなうことにより、目的とするポリマーの白色粉末を3.5g得た(収率70%)。ポリスチレン換算の重量平均分子量は9000であった(分析装置:島津製作所LC-9A/SPD-6A;分析カラム:昭和電工GPCKF-80M、溶出溶媒:テトラヒドロフラン)。

IR (cm^{-1}): 3350 (ν_{OH})、1720 ($\nu_{\text{C=O}}$)、

$\nu_{\text{C=C}}$ 特性吸収帯 消失

(実施例33-40)

実施例32と同様の方法にて共重合体を合成した。以下の表にて、用いたモノマー、仕込み比(モル基準)、共重合比(x/y/z)、重量平均分子量(MW)を示す。

【0137】

【表 2】

| 実施例 | 用いたモノマー | 仕込み比 | x / y / z | MW |
|-----|--------------------|-----------------|--------------------|-------|
| 33 | 実施例 19、4 のモノマー | 0.5 / 0 / 0.5 | 0.45 / 0 / 0.55 | 26000 |
| 34 | 実施例 22、6 のモノマー | 0.4 / 0 / 0.6 | 0.41 / 0 / 0.59 | 32700 |
| 35 | 実施例 23、13、6 のモノマー | 0.5 / 0.3 / 0.2 | 0.5 / 0.3 / 0.2 | 27600 |
| 36 | 実施例 24、15、8 のモノマー | 0.3 / 0.4 / 0.3 | 0.29 / 0.39 / 0.32 | 43100 |
| 37 | 実施例 26、16、9 のモノマー | 0.5 / 0.3 / 0.2 | 0.5 / 0.31 / 0.19 | 29000 |
| 38 | 実施例 22、13、29 のモノマー | 0.4 / 0.2 / 0.4 | 0.39 / 0.18 / 0.43 | 28750 |
| 39 | 実施例 25、30 のモノマー | 0.5 / 0 / 0.5 | 0.51 / 0 / 0.49 | 33000 |
| 40 | 実施例 26、16、31 のモノマー | 0.3 / 0.4 / 0.3 | 0.25 / 0.41 / 0.33 | 36200 |
| 41 | 実施例 5、12、19 のモノマー | 0.6 / 0.3 / 0.1 | 0.6 / 0.25 / 0.15 | 27000 |
| 42 | 実施例 7、14、22 のモノマー | 0.7 / 0.2 / 0.1 | 0.6 / 0.2 / 0.2 | 26000 |
| 43 | 実施例 7、14 のモノマー | 0.7 / 0.3 / 0 | 0.72 / 0.28 / 0 | 20000 |
| 44 | 実施例 5、14 のモノマー | 0.68 / 0.32 / 0 | 0.7 / 0.3 / 0 | 23000 |

【0138】

(実施例 45-57)

実施例 33 から 44 で得られたポリマーそれぞれ 2 g をジエチレングリコールジメチルエーテル 10 g に溶解し、さらに孔径 0.2 ミクロンのテフロンフィルターを用いてろ過し、3 インチシリコン基板上にスピコート塗布し、90℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚 0.7 ミクロンの薄膜を形成した。得られた膜をそれぞれ日電アネルバ製 DEM451 リアクティブイオンエッチング (RIE) 装置を用いて、 CF_4 ガスに対するエッチング速度を測定した (エッチング条件: Power = 100 W、圧力 5 Pa、ガス流量 = 30 sccm)。その結果を表に示す。なお比較例として、KrF エキシマレーザーリソグラフィ用レジストのベース樹脂として多用されている、ポリ (p-ビニルフェノール) および、分子構造に有橋環式炭化水素基を含有しないポリマーであるポリメチルメタクリレートの塗布膜を用いたときの結果も示す。本発明により得られたポリマーはポリ (メチルメタクリレート) よりも遅いエッチング速度を示した。さらにポリ (p-ビニルフェノール) と比較した場合でも同等あるいはそれよりも遅いエッチング速度を示した。すなわち、本発明により得られたポリマーは、レジスト材料として十分なエッチング耐性があることが明らかである。

【0139】

【表 3】

| 実施例 | ポリマー | エッチング速度 (Å/min) |
|-------|-----------------|-----------------|
| 45 | 実施例 32 のポリマー | 167 |
| 46 | 実施例 33 のポリマー | 163 |
| 47 | 実施例 34 のポリマー | 160 |
| 48 | 実施例 35 のポリマー | 159 |
| 49 | 実施例 36 のポリマー | 105 |
| 50 | 実施例 37 のポリマー | 103 |
| 51 | 実施例 38 のポリマー | 161 |
| 52 | 実施例 39 のポリマー | 107 |
| 53 | 実施例 40 のポリマー | 102 |
| 54 | 実施例 41 のポリマー | 164 |
| 55 | 実施例 42 のポリマー | 163 |
| 56 | 実施例 43 のポリマー | 162 |
| 57 | 実施例 44 のポリマー | 165 |
| 参考例 1 | ポリ (p-ビニルフェノール) | 167 |
| 参考例 2 | ポリ (メチルメタクリレート) | 262 |

【0140】

(実施例 58)

下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

(a) ポリマー (実施例 32) 0.950 g

(b) シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 一般式 (4) の化合物) 0.050 g

(c) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 4.000 g

上記混合物を 0.2 μ m のテフロンフィルターを用いてろ過し、レジストを調製した。3 インチシリコン基板上に上記レジスト材料をスピンコート塗布し、80℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が 0.7 μ m の薄膜を形成した。得られた膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した結果、この薄膜の 193.4 nm における透過率は 71% であり、単

層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0141】

(実施例 59)

実施例 58 で示したレジストを用い、ArF 縮小露光機 (NA=0.55、 $\sigma=0.7$) にて露光した。その後すぐさま 90℃、60 秒間ホットプレート上でベークし、液温 23℃のアルカリ現像液 (2.3 重量部のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有する水溶液) で 60 秒間浸漬法による現像をおこない、続けて 60 秒間純水でリンス処理をそれぞれおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分のみが現像液に溶解除去され、ポジ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが約 $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のとき $0.20 \mu\text{m}$ ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡 (SEM、日立製作所製、SE-4100) にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0142】

(実施例 60-67)

実施例 46 と同様にしてレジスト溶液を調製し、実施例 47 と同様にして露光実験をおこなった。この結果を表に示す。

【0143】

【表 4】

| 実施例 | ポリマー | 感度 ($\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) | 解像度 (μm) |
|-----|--------------|---|-----------------------|
| 60 | 実施例 33 のポリマー | 37 | 0.20 |
| 61 | 実施例 34 のポリマー | 45 | 0.20 |
| 62 | 実施例 35 のポリマー | 8 | 0.19 |
| 63 | 実施例 36 のポリマー | 15 | 0.18 |
| 64 | 実施例 37 のポリマー | 17 | 0.20 |
| 65 | 実施例 38 のポリマー | 23 | 0.25 |
| 66 | 実施例 39 のポリマー | 16 | 0.19 |
| 67 | 実施例 40 のポリマー | 33 | 0.22 |
| 68 | 実施例 41 のポリマー | 12 | 0.20 |
| 69 | 実施例 42 のポリマー | 35 | 0.20 |

【0144】

(実施例 70)

下記の組成からなるレジスト材料を調製した。以下の実験はイエローランプ下にておこなった。

(a) ポリマー (実施例 43) 0.87 g

(b) シクロヘキシルメチル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム トリフルオロメタンスルホナート (光酸発生剤: 一般式 (4) の化合物) 0.03 g

(c) ヘキサメトキシメチロールメラミン 0.1 g

(d) シクロヘキサノン (溶媒) 5.67 g

上記混合物を実施例 58 と同様の手法にてシリコン基板上にスピコート塗布し、120℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が 0.5 μ m の薄膜を形成した。さらに実施例 59 と同様に、ArF 縮小露光機 (NA = 0.55、 σ = 0.7) にて露光、現像をおこなった。この結果、レジスト膜の露光部分が不溶化し、未露光部分のみが現像液に溶解除去され、ネガ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが約 6 mJ/cm² のとき 0.30 μ m ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0145】

(実施例 71)

実施例 70 と同様に、ただし実施例 44 のポリマーを用いて、実施例 58 と同様の手法にてシリコン基板上にスピコート塗布し、115℃、60 秒間ホットプレート上でベーキングをおこない、膜厚が 0.5 μ m の薄膜を形成した。さらに実施例 59 と同様に、ArF 縮小露光機 (NA = 0.55、 σ = 0.7) にて露光、現像をおこなった。この結果ネガ型のパターンが得られた。この実験において露光エネルギーが約 9.5 mJ/cm² のとき 0.20 μ m ラインアンドスペースの解像性が得られた。このとき走査電子顕微鏡にて解像したパターンを観察したが、現像残り、パターン剥がれなどの現象はみられなかった。

【0146】

(実施例72-83)

実施例33から44で得られたポリマーを実施例45と同様の方法でシリコン基板上に塗布し、薄膜を得た。また参照試料として、ノボラックi線露光用レジストのPFI-15A(住友化学工業(株)製)、およびポリ(カルボキシテトラシクロドデセンメタクリレート)(実施例13のモノマーを実施例32と同様に乾燥テトラヒドロフランに溶かし、アゾビスイソブチロニトリルを加えてアルゴンガス雰囲気下で加熱し重合した)を合成し、同様に薄膜を形成した。その後得られた膜の純水、およびメチレンヨードに対する接触角を接触角計(CA-X型、共和界面科学(株)製)を用いて測定した。得られた値から、ヤング、およびオーエンスの方程式(H. ヤナザワ(H. Yanazawa)ら、コロイズ・アンド・サーフェイシズ(Colloids and Surfaces)、第9巻、133頁~145頁(1984年))を用いてポリマーの基板密着性の指標となる接着仕事を見積もった。以下の表にて結果を示す。

【0147】

【表5】

| 実施例 | 用いたポリマー | 接着仕事 ($\text{mN} \cdot \text{cm}^{-2}$) |
|------|----------------------------|---|
| 72 | 実施例33のポリマー | 84.6 |
| 73 | 実施例34のポリマー | 84.4 |
| 74 | 実施例35のポリマー | 85.5 |
| 75 | 実施例36のポリマー | 85.7 |
| 76 | 実施例37のポリマー | 84.9 |
| 77 | 実施例38のポリマー | 84.9 |
| 78 | 実施例39のポリマー | 85.1 |
| 79 | 実施例40のポリマー | 84.7 |
| 80 | 実施例41のポリマー | 86.0 |
| 81 | 実施例42のポリマー | 84.3 |
| 82 | 実施例43のポリマー | 85.7 |
| 83 | 実施例44のポリマー | 86.2 |
| 参考例3 | PFI-15A | 80.3 |
| 参考例4 | ポリ(カルボキシテトラシクロドデセンメタクリレート) | 84.3 |

【0148】

以上の結果から、実施例 33 から 44 のポリマーは i 線露光用レジストよりも大きな値を示しており、基板に対し十分な接着力を有していることが分かった。またいずれのポリマーも、ポリ（カルボキシテトラシクロドデセンメタクリレート）（一般式（2）における y、z がともに 0 となる事例）よりも大きな接着力を示しており、x に相当するモノマー単位（一般式（1））を導入することで、レジストの基板への接着力が飛躍的に増大することが明らかである。

【0149】

（実施例 84）

一般式（2）において、 R^1 、 R^3 が水素、m、n が 0、 R^2 がトリシクロデカンジイル基であり、 R^4 が水素、i が 0、 R^5 がテトラシクロドデカンジイル基、z = 0 であるとき、x を 0 から 1 まで変化させたときの樹脂のアルカリ現像液（2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）に対する溶解速度を測定した。測定結果を図 1 に示す。x を 0 から 0.75 まで導入すると、溶解速度は 0.7 から 4 ミクロン/秒と、レジストとして十分速やかに溶解する値を示す。しかし、さらに x を 0.8 とすると溶解速度は 3×10^{-5} ミクロン/秒にまで低下する。すなわち本発明の樹脂は、x が適当な値をとるとき（本例では 0.75）で溶解挙動に関してしきい値を持つという特異な挙動を示す。このように x は溶解挙動を鑑みてその範囲を設定する事が出来る。また、この様なしきい値を利用して、本発明の樹脂組成物中の酸分解性極性変換基（一般式（2）における R^8 ）、あるいは、架橋性化合物の反応に起因するわずかな溶解性の変化が、本発明の樹脂組成物全体の溶解性を急激に変換させることが容易である事が明らかである。ひいては本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、わずかな活性光線のエネルギー量で、極めて高解像度パターンを容易に得られることが明らかである。

【0150】

【発明の効果】

以上に説明したことから明らかなように、本発明の新規な単量体を重合することにより得られる新規な重合体を含有成分とする感光性樹脂組成物は、248nm

m以下の遠紫外領域に対し高い透明性を有し、かつ遠紫外線の露光光に対し高い感度、解像度を示す。すなわち、248nm以下の遠紫外線とくにArFエキシマレーザを露光光とするフォトリソストに最適なものである。さらに、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、半導体素子製造に必要な微細パターン形成が可能である。

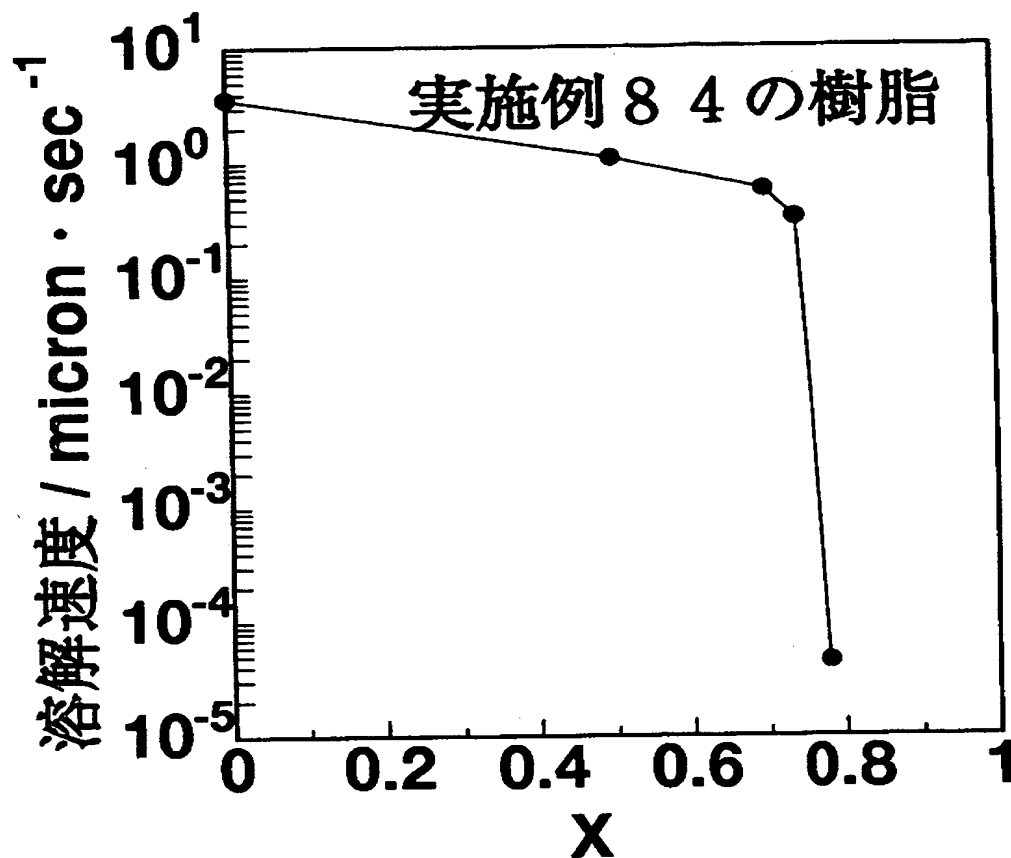
【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例84に示す本発明樹脂の、アルカリ現像液に対する溶解速度を測定した結果を表す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



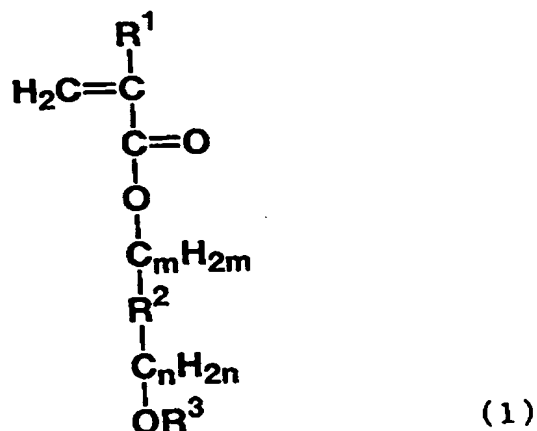
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 波長 248 nm 以下の遠紫外線、特に ArF エキシマレーザに対して高い透明性を有し、かつ耐ドライエッチング耐性に優れ、基板密着性、アルカリ現像液に対し良好な溶解性を示し、ならびに高感度、高解像度を有するフォトリジスト組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも一般式 (1) に示されるビニルモノマーを含む高分子前駆体を重合して得られる重合体と露光により酸を発生する光酸発生剤を含有することを特徴とするフォトリジスト組成物（但し R^1 は水素原子あるいはメチル基、 R^2 は炭素数 7 から 22 の有橋環式炭化水素基、 m 、 n は 0 または 1、 R^3 は水素、メチル基あるいはアセチル基を表す）。

【化 1】



【選択図】 図 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004237
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100082935
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名又は名称】 京本 直樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100082924
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名又は名称】 福田 修一

【選任した代理人】

【識別番号】 100085268
【住所又は居所】 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社内
【氏名又は名称】 河合 信明

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名 日本電気株式会社